

Query/Command : prt fu 1

---

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

AN - 1997-087195 [08]

XA - C1997-028347

TI - Article with sorptive particles and wax in a polyolefin matrix - wherein wax moderates the sorption rate of the article, rendering it storage stable yet efficient.

DC - A17 A97 J01

PA - (MINN ) MINNESOTA MINING & MFG CO  
(MINN ) 3M INNOVATIVE PROPERTIES CO

IN - LARSON JM

NP - 7

NC - 71

PN - **WO9700724** A1 19970109 DW1997-08 B01J-020/28 Eng 51p \*  
AP: 1996WO-US10735 19960621

DSNW: AL AM AT AU AZ BB BG BR BY CA CH CN CZ DE DK  
EE ES FI GB GE HU IL IS JP KE KG KP KR KZ LK LR LS LT LU  
LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI  
SK TJ TM TR TT UA UG US UZ VN

DSRW: AT BE CH DE DK EA ES FI FR GB GR IE IT KE LS LU  
MC MW NL OA PT SD SE SZ UG

**AU9663379** A 19970122 DW1997-19 B01J-020/28

FD: Based on WO9700724

AP: 1996AU-0063379 19960621

**EP-847303** A1 19980617 DW1998-28 B01J-020/28 Eng

FD: Based on WO9700724

AP: 1996EP-0922539 19960621; 1996WO-US10735 19960621

DSR: DE FR GB IT

**EP-847303** B1 19990804 DW1999-35 B01J-020/28 Eng

FD: Based on WO9700724

AP: 1996EP-0922539 19960621; 1996WO-US10735 19960621

DSR: DE FR GB IT

**JP11508186** W 19990721 DW1999-39 B01J-020/26 51p

FD: Based on WO9700724

AP: 1996WO-US10735 19960621; 1997JP-0503981 19960621

**DE69603612** E 19990909 DW1999-43 B01J-020/28

FD: Based on EP-847303; Based on WO9700724

THIS PAGE IS ANK (USPTO)

AP: 1996DE-6003612 19960621; 1996EP-0922539 19960621;  
1996WO-US10735 19960621

US6059860 A 20000509 DW2000-30 B01D-053/04

FD: Based on WO9700724

AP: 1996WO-US10735 19960621; 1997US-0952249 19971114

**PR** - 1995US-0494252 19950623; 1997US-0952249 19971114

**CT** - EP-693313; US4550123; US4626252; US5075359; US5078909;  
US5516814

**IC** - B01D-053/04 B01J-020/26 B01J-020/28 B01D-053/02 B01D-053/28

**AB** - WO9700724 A

A sorptive article comprises a polyolefin matrix, with wax and sorptive particles distributed within it. The wax and polyolefin are mixed while the polyolefin is molten and the wax is phase-sepd. on cooling, whereby the article absorbs at a rate moderated by the presence of the wax. Also claimed is removal of material from the air or an object in the environment comprising providing, proximate to the air or object, a sorptive article as above.

USE - These sorptive articles are used to protect their environment from contamination by water, carbon dioxide, acidic gases or other organic materials.

ADVANTAGE - The presence of the wax in these articles moderates the adsorption rate of the sorptive particulate to provide rates which are much slower than for sorptive particulates (such as molecular sieves) in porous films and which are much faster than for sorptive particulates in polyolefin alone. Thus the articles are storage stable, yet efficient. It is possible to have higher loadings of sorptive particles, since the inclusion of the wax lowers the viscosity of the melt, allowing more particulate to be added. (Dwg.0/0)

**MC** - CPI: A04-G01E A08-S08 A11-A03 A12-W11D J01-D01

**UP** - 1997-08

**UE** - 1997-19; 1998-28; 1999-35; 1999-39; 1999-43; 2000-30

Search statement 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift  
⑯ EP 0847303 B 1  
⑯ DE 696 03 612 T 2

⑯ Int. Cl. 7:  
B 01 J 20/28

(1)

DE 696 03 612 T 2

⑯ Deutsches Aktenzeichen: 696 03 612.6  
⑯ PCT-Aktenzeichen: PCT/US96/10735  
⑯ Europäisches Aktenzeichen: 96 922 539.0  
⑯ PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 97/00724  
⑯ PCT-Anmeldetag: 21. 6. 1996  
⑯ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: 9. 1. 1997  
⑯ Erstveröffentlichung durch das EPA: 17. 6. 1998  
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: 4. 8. 1999  
⑯ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 27. 4. 2000

⑯ Unionspriorität: 494252	23.06.1995 US
⑯ Patentinhaber: Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn., US	
⑯ Vertreter: Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner, 50667 Köln	
⑯ Benannte Vertragstaaten: DE, FR, GB, IT	

⑯ Erfinder:  
LARSON, James, M., Saint Paul, MN 55116, US

⑯ SORPTIONSFÄHIGE ARTIKEL

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 696 03 612 T 2

11.11.1981

Anmeldungs-Nr. 96 922 539.0  
Veröffentlichungs-Nr. 0 847 303

SMB

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Polyolefingegenstände, die sorptive Materialien enthalten, und auf Verfahren zur Verwendung solcher Gegenstände.

Hintergrund der Erfindung

Sorptive Materialien, wie Trockenmittel, können in Form loser Körner geliefert werden, doch kann dies zu einer Kontaminierung des Produkts führen, mit dem sie in Kontakt kommen. Um dieses Problem zu überwinden, werden sorptive Materialien als Kissen geliefert, wobei das teilchenförmige Sorbens in einem porösen Material eingeschlossen ist. Dies kann jedoch zu einer Verklumpung des Sorbens in einem Bereich des Kissens und in der Folge zu einer ineffizienten Verwendung des Sorbens führen. Um dieses Problem zu überwinden, wird das sorptive Material als Kissen bereitgestellt, das mehrere diskrete, miteinander verbundene kleinere Bereiche aufweist.

Sorptive Materialien werden auch in Polyolefinfolien eingebaut, insbesondere dann, wenn das sorptive Material in einer mehrschichtigen Konstruktion verwendet wird, um eine feuchtigkeitsempfindliche Schicht, wie eine Folie aus einem Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer, zu schützen. Bei solchen Konstruktionen absorbiert das sorptive Material jedoch nur dann Wasserdampf mit merklicher Geschwindigkeit, wenn es während eines Retortenverfahrens erhitzt wird.

Um solche Probleme zu überwinden, wurden Folien entwickelt, bei denen die Folien eine polymere Matrix mit einem System von miteinander verbundenen Mikroporen aufweisen und mit einem teilchenförmigen Sorbensmaterial gefüllt werden, bei dem es sich um ein Trockenmittel handeln kann. Solche Folien werden hergestellt, indem man ein geschmolzenes Gemisch aus den Sorbensteinchen, dem Polymer und einem ausgewählten Verdünnungsmittel bildet, die Folie extrudiert und das Verdünnungsmittelentfernt. Das zu sorbierende Wasser, das im allgemeinen als Wasserdampf vorliegt, kann dann schnell durch die Poren der polymeren Matrix hindurch mit dem teilchenförmigen Material in Kontakt treten, und eine Sorption des Wassers durch das teilchenförmige Material kann erreicht werden. Wenn jedoch das sorptive teilchenförmige Material auf diese Weise für die Sorption des Wassers zur Verfügung steht, muß die Folie vor der Verwendung sorgfältig gelagert werden, um eine vorzeitige Sorption von Wasserdampf aus der Umgebung zu verhindern, und sie sollte während der Herstellung und Verarbeitung durch eine trockene Atmosphäre geschützt werden.

Außer Trockenmitteln für die Sorption von Wasser besteht auch das Bedürfnis, andere Stoffe zu sorbieren, wie Kohlendioxid und saure Gase und eine Vielzahl organischer Stoffe.

Das US-Patent 4,550,123 lehrt polymere Fasern in Textilqualität oder dünne Folien, die durch Extraktion eines während der Herstellung der Faser oder der Folie eingebauten Verdünnungsmittels porös gemacht werden. Diese Literaturstelle zieht keine Fasern oder Folien in Betracht, bei denen ein Wachs während der Verwendung der Faser oder der Folie in der Faser oder der Folie zurückgehalten wird. In dieser Literaturstelle heißt es in Spalte 3, Zeile 21-27, daß die so gebildeten Garne, Fasern oder Folien mit einem oder mehreren geeigneten Lösungsmitteln extrahiert werden, um das Verdünnungsmittel zu entfernen. Diese Extraktion macht das Polymer porös und bringt die Sorbensteinchen in einen aktiven Zustand, in dem sie für

11.11.99

- 3 -

Dämpfe, Flüssigkeiten oder gelöste Stoffe, die sich an oder auf der Oberfläche der Matrix befinden, zugänglich sind.

Das US-Patent 4,626,252 offenbart Trägerfolien für eine Windel, die aus einer gestreckten extrudierten, aus einem Polyolefin hergestellten Folie, einem wachsartigen Kohlenwasserstoffpolymer und einem Füllstoff bestehen. Vermutlich werden die Teilchen mit aufgenommen, um die Bildung von Poren bei der Folie zu unterstützen, wenn die Folie gestreckt wird.

#### Kurzbeschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Gegenstand, der ein Polyolefin, ein Wachs, das bei der Schmelztemperatur des Polyolefins mit dem Polyolefin mischbar ist, sich jedoch beim Abkühlen des Gegenstands als eigene Phase abtrennt, sowie teilchenförmige Sorbentien umfaßt. Gegebenenfalls können die Gegenstände der Erfindung auch ein Dispergiermittel für das Sorbens enthalten. Die sorptiven Gegenstände sind verpackt und können in Form von Folien, Fasern, Granulat, Perlen und in anderen zweckmäßigen Formen vorliegen. Die sorptiven Folien der Erfindung können als solche verwendet werden, oder die Folien können mit anderen Folien und Materialien geschichtet oder laminiert werden.

Die vorliegende Erfindung stellt weiterhin ein Verfahren zum Entfernen von Feuchtigkeit oder anderen Materialien aus der Luft oder aus einem Objekt in der Umgebung bereit, umfassend das Bereitstellen eines sorptiven Gegenstands, der ein Polyolefin, eine Wachsverbindung, die bei der Schmelztemperatur des Polyolefins mit dem Polyolefin mischbar ist, sich jedoch beim Abkühlen des Gegenstands als eigene Phase abtrennt, sowie in dem Gegenstand verteilte sorptive Teilchen umfaßt, möglichst nahe bei der Luft oder dem Objekt, wobei der Gegenstand durch eine laminierte Folie oder Verpackung vor vorzeitiger Sorption

geschützt ist und diese Folie oder Verpackung möglichst nahe bei der Luft oder dem Objekt entfernt oder geöffnet wird.

#### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Zu den Polyolefinen, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, gehören Polyethylen, wie Polyethylen hoher Dichte (HDPE), ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE), Polyethylen geringer Dichte (LDPE) und lineares Polyethylen geringer Dichte (LLDPE), Polypropylene und Gemische davon sowie Copolymeren von Ethylen und Propylen. Weitere geeignete Polyolefine sind Polybutylen und Ethylen-Vinylacetat-Copolymer.

Wachse, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, sollten bei der Schmelztemperatur des Polyolefins mit dem Polyolefin mischbar sein; dazu gehören Paraffinwachse, mikrokristalline Wachse, Fischer-Tropsch-Wachse, Wachse aus niedermolekularem Polyethylen, vorzugsweise mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von weniger als etwa 10 000, besonders bevorzugt weniger als etwa 5000, am meisten bevorzugt weniger als etwa 2500, sowie Ethylen-Propylen-Copolymeren, vorzugsweise mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von weniger als etwa 10 000, besonders bevorzugt weniger als etwa 5000, am meisten bevorzugt weniger als etwa 2500. Natürliche Wachse, wie Bienenwachs, Carnaubawachs oder Candelillawachs, können ebenso wie Pflanzenwachse, wie man sie durch Hydrieren von Pflanzenölen erhält, verwendet werden.

Molekularsiebe sind eine besonders nützliche Klasse sorptiver Teilchen, um den Gegenständen der Erfindung trocknende Eigenschaften zu verleihen; dazu gehören synthetisch hergestellte kristalline Metallaluminosilicate oder natürlich vorkommende Quellen, die kristalline Metallaluminosilicate enthalten, welche durch Entfernen ihres Hydratwassers für die Adsorption aktiviert wurden. Da bei dieser Dehydratisierung nur wenig oder keine Änderung der Struktur auftritt, entstehen Adsorbentien

mit ungewöhnlich hoher Porosität, die eine starke Affinität zu Wasser haben. Die Poren jedes besonderen Typs von Molekularsieb sind gleichmäßig groß und von molekularen Abmessungen. Die Molekularsiebe sind kristalline Zeolithe mit der Grundformel  $M_{2/n} \cdot xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ , wobei M ein Kation der Wertigkeit n ist. Ein Beispiel für ein kommerziell erhältliches Molekularsieb ist der Typ 4A, das die Elementarzellformel  $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$  hat.

Zu den weiteren geeigneten Trockenmitteln gehören Silicagеле, Siliciumoxid, Ton, aktiviertes Aluminium, Calciumoxid (CaO),  $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$  und  $CoCl_2$ . Ein stark zerfließendes Trockenmittel, wie  $CaCl_2$ , kann zu einem übermäßigen Ausschwitzen von Flüssigkeit auf die Oberfläche der Folie führen, was seine Eignung für bestimmte Anwendungen einschränken könnte.

Eine weitere geeignete Klasse von festen Trockenmitteln bilden organische Polymere, wie Polyacrylsäure und ihre Salze, Polyacrylamide, sulfonierte Polymere und Cellulosederivate, wie Natriumcarboxymethylcellulose.

Hydrophobe Molekularsiebe sind ebenfalls geeignet. Im Vergleich zu den hydrophilen Molekularsieben (wie Typ 4A) haben diese Molekularsiebe einen stark reduzierten Aluminiumgehalt oder enthalten kein Aluminium. Abscents<sup>TM</sup>-Molekularsiebe, die von UOP vertrieben werden, sind ein Beispiel für ein hydrophobes Molekularsieb. Diese sind nützlich für die Adsorption von organischen Säuren, Ammoniak, Aldehyden, Schwefelverbindungen, Ketonen, Indolen und Aminen. Hydrophile Molekularsiebe sind ebenfalls in der Lage, diese Typen von organischen Stoffen zu sorbieren, aber in Gegenwart von Wasserdampf besteht die Neigung, daß vorwiegend Wasserdampf sorbiert wird.

Neben der Sorption von Wasserdampf sind Kaliumcarbonat und Calciumoxid auch für die Sorption von sauren Gasen geeignet. Calciumhydroxid, das durch die Reaktion von Calciumoxid mit

Wasser gebildet wird, ist für die Sorption von Kohlendioxid geeignet. Molekularsiebe sind für die Sorption von Ethylen aus eingewickelten Gemüsen, Früchten oder Käse geeignet, um die Haltbarkeit zu erhöhen. Siliciumoxid und verschiedene Typen von oberflächenbehandelten Siliciumoxiden sind als Adsorbentien bei einer Vielzahl von chromatographischen Trennungen geeignet.

Für Polyethylen hoher Dichte und Polypropylen, die einen Schmelzindex von etwa 1 oder weniger gemäß ASTM-Testverfahren D1238 aufweisen (190 °C/5 kg für Polyethylen hoher Dichte und 230 °C/2,16 kg für Polypropylen), umfaßt der sorptive Gegenstand vorzugsweise (1) etwa 20 bis 80 Gewichtsteile Polyolefin, (2) etwa 80 bis 20 Gewichtsteile Wachs, so daß die Summe der Gewichtsteile von Polyolefin und Wachs gleich 100 ist, und (3) zwischen etwa 110 Vol.-% sorptive Teilchen, bezogen auf das Volumen des Wachs, und einer Menge, so daß man wenigstens etwa 10 Gew.-% sorptive Teilchen erhält, bezogen auf das Gewicht der Gesamtfolie. (Das heißt, es sind etwa 110 Volumenteile oder weniger sorptive Teilchen, gemessen in ihrem trockenen Zustand, pro 100 Volumenteile Wachs; für Molekularsiebe ist dies ungefähr äquivalent zu 140 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Wachs.) Vorzugsweise betragen die Polyolefin/Wachs-Anteile (1) etwa 25 bis 75 Gewichtsteile Polyolefin und (2) etwa 75 bis 25 Gewichtsteile Wachs; und am meisten bevorzugt (1) etwa 30 bis 45 Gewichtsteile Polyolefin und (2) etwa 70 bis 55 Gewichtsteile Wachs.

Für Polyolefine mit höheren Schmelzindizes, z.B. oberhalb etwa 1, umfaßt der sorptive Gegenstand vorzugsweise (1) etwa 50 bis 80 Gewichtsteile Polyolefin und (2) etwa 50 bis 20 Gewichtsteile Wachs; besonders bevorzugt (1) etwa 55 bis 75 Gewichtsteile Polyolefin und (2) etwa 45 bis 25 Gewichtsteile Wachs; und am meisten bevorzugt (1) etwa 55 bis 70 Gewichtsteile Polyolefin und (2) etwa 45 bis 30 Gewichtsteile Wachs (wobei die Summe der Gewichtsteile des Polyolefins und des Wachs

gleich 100 ist); und die sorptiven Teilchen umfassen zwischen etwa 110 Vol.-% sorptive Teilchen, bezogen auf das Volumen des Wachses, und einer Menge, so daß man wenigstens etwa 10 Gew.-% sorptive Teilchen erhält, bezogen auf das Gewicht der Gesamtfolie.

Für ultrahochmolekulares Polyethylen (wie GUR 4132, hergestellt von Hoechst Celanese; UHMWPE hat im allgemeinen ein Molekulargewicht von über etwa 2-6 Millionen und einen Schmelzindex von im wesentlichen Null) können sehr große Mengen an Wachs verwendet werden. Zum Beispiel umfaßt ein sorptiver Gegenstand, der UHMWPE umfaßt, im allgemeinen (1) etwa 2 bis 50 Gewichtsteile UHMWPE und (2) 98 bis 50 Gewichtsteile Wachs und besonders bevorzugt (1) etwa 4 bis 20 Gewichtsteile UHMWPE und (2) 96 bis 80 Gewichtsteile Wachs.

Vorzugsweise werden die sorptiven Teilchen als feines Pulver bereitgestellt, und zwar ausreichend trocken, so daß sie ohne Mahlen oder Trocknen verwendet werden können. Wenn die sorptiven Teilchen nicht in gepulverter Form erhältlich sind, können Perlen oder Granulat leicht gemahlen und mechanisch gesiebt werden, um größere Teilchen zu entfernen. Im allgemeinen sollten die größten Teilchen ungefähr zehnmal kleiner sein als die kleinste Öffnung, die sie während der Verarbeitung passieren müssen.

Zu dem Gemisch von Wachs und sorptiven Teilchen wird gegebenenfalls ein Dispergiermittel gegeben, um das Benetzen und Dispergieren der sorptiven Teilchen im Wachs zu unterstützen. Je gründlicher die Dispersion der Teilchen ist, desto besser, obwohl sich einige sorptive Teilchen auch dann als effektiv erwiesen haben, wenn die gruppiert oder verklumpt, d.h. agglomeriert, waren. Im makroskopischen Maßstab ist die Verteilung im allgemeinen ziemlich gleichmäßig, z.B. enthalten benachbarte Kubikmillimeter in den sorptiven Teilen von Gegenständen der Erfindung vorzugsweise eine ähnliche Anzahl von Teilchen.

oder Agglomeraten. Die Wachsphase trennt sich in einer verteilten Weise von dem Polyolefin, so daß das Wachs im gesamten sorptiven Gegenstand verteilt wird. Vorzugsweise ist das Dispergiermittel ein Polymer, das ein Molekulargewicht von unter etwa 10 000 aufweist und die Dispersion durch sterische Wechselwirkung zwischen den Teilchen stabilisiert.

Vorzugsweise ist das Dispergiermittel in einer Menge von etwa 1 bis 10 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gewicht der sorptiven Teilchen, und ist bei Umgebungstemperaturen ein Feststoff, um das Ausschwitzen auf die Oberfläche des endgültig geformten Gegenstands zu minimieren. Zu den geeigneten Dispergiermitteln gehören HYPERMER<sup>TM</sup> B246, HYPERMER<sup>TM</sup> LP1 und HYPERMER<sup>TM</sup> LP4, erhältlich von ICI Specialty Chemicals Co.

Die Keimbildung des Polyolefins beim Abkühlen des Gemisches aus Polyolefin und Wachs und beim Auftreten der Phasentrennung kann in einigen Gegenständen der Erfindung mittels eines Keimbildners verstärkt (z.B. die Kristallisationsrate erhöht) werden. Die Sorbensteilchen oder die Wachskristallite in einem Gegenstand der Erfindung können als Keimbildner wirken, so daß kein getrennter Keimbildner benötigt wird. Andere geeignete Keimbildner sind im Stand der Technik gelehrt worden, insbesondere wenn es sich bei dem Polyolefin um Polypropylen handelt, um die Kristallisationsrate des Polymers zu erhöhen, wobei häufig die Festigkeit des Gegenstands erhöht wird. Zu den geeigneten Keimbildnern gehören Arylalkansäureverbindungen, Benzoesäureverbindungen und bestimmte Dicarbonsäureverbindungen, wie sie im US-Patent Nr. 4,726,989 (Mrozinski) offenbart sind, auf das hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Polymere Pigmente können ebenfalls als Keimbildner verwendet werden, wie in der Technik bekannt ist. Der Keimbildner umfaßt vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsteile des Polyolefingewichts.

11.11.1969

- 9 -

Sorptive Gegenstände, die ihre Farbe ändern, wenn Dampf oder ein anderes Material sorbiert wird, sind vorteilhaft, um zu zeigen, daß eine Sorption erfolgt ist, und um den Grad der stättgefundenen Sorption zu zeigen. In kommerziell erhältliche Trockenmittel kann ein Farbindikator eingebaut sein (zum Beispiel farbanzeigende Sorten von Molekularsieben, Silicagel und aktiviertem Aluminiumoxid von ADCOA und farbanzeigende Sorte von Drierit ( $\text{CaSO}_4$ ) von W.A. Hammond Dierite Co.). Produkte der Erfindung können durch Einbau solcher farbanzeigender Trockenmittel oder anderer Sorbensteilchen farbanzeigend gemacht werden.

Andere Produkte der Erfindung werden durch Einbau anderer farbanzeigender Mittel, wie fein gepulvertem  $\text{CoCl}_2$ , farbanzeigend gemacht. Wenn man es mit nichtanzeigenden sorptiven Teilchen, wie Molekularsieben und Silicagel, mischt, erreicht  $\text{CoCl}_2$  eine gute Korrelation zwischen Farbänderung und dem Prozentanteil des sorbierten Materials.

$\text{CoCl}_2$  ist selbst ein Trockenmittel mit einer recht hohen Adsorptionskapazität, da es sechs Moleküle Hydratwasser aufnimmt, und kann auch für sich allein als sorptives Teilchen verwendet werden. Wenn  $\text{CoCl}_2$  in einer Menge verwendet wird, die gleich etwa 1% des Gesamtfoliengewichts ist, ergibt es eine Farbänderung, die bei etwa 10 mil (250  $\mu\text{m}$ ) dicken Folien bereits visuell erkannt werden kann. Die benötigte Menge wird von der Foliendicke und auch vom Prozentsatz der Teilchen in der Folie abhängen. In jedem Fall kann dieser Parameter durch einfache Versuche leicht bestimmt werden.

$\text{CoCl}_2$  zerfließt, aber Probleme mit dem Ausschwitzen von Flüssigkeit auf die Folienoberfläche können vermieden werden, indem man das  $\text{CoCl}_2$  zu einem feinen Pulver vermahlt (< 50  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt  $\leq 25 \mu\text{m}$ , am meisten bevorzugt  $\leq 10 \mu\text{m}$ ). Folien, die mit einem Gehalt von 5 Gew.-% fein gepulvertem  $\text{CoCl}_2$  in Kombination mit Molekularsieb Typ 4A oder Silicagel

hergestellt wurden, zeigten kein Ausschwitzen von Flüssigkeit, wenn sie bei 50% rel. Feuchtigkeit/20 °C getestet wurden.

Die Gegenstände der vorliegenden Erfindung können entweder unter Verwendung eines diskontinuierlichen oder eines kontinuierlichen Verfahrens hergestellt werden. Beim diskontinuierlichen Verfahren wird das Wachs geschmolzen, und das Dispergiermittel (falls verwendet) wird hinzugefügt und mit dem Wachs vermischt, und dann werden die sorptiven Teilchen hinzugefügt, während weiter gemischt wird. Das Polymer wird unter fortwährendem Mischen und Erhitzen hinzugefügt, bis eine homogene Schmelze entsteht. Die Schmelze kann dann unter Bildung einer Folie zwischen Platten gepreßt oder zu Granulat, Perlen oder anderen gewünschten Formen formgepreßt werden.

Beim kontinuierlichen Verfahren wird das Wachs zum Schmelzen erhitzt (z.B. mit Hilfe einer Heizplatte). Dann wird ein Dispergiermittel (falls verwendet) hinzugefügt, und anschließend werden die sorptiven Teilchen hinzugefügt, während mit einem Mischer mit hoher Scherung, wie einem Dispersator, gemischt wird. Das Mischen wird fortgesetzt, bis die sorptiven Teilchen gut mit dem Wachs gemischt sind. Dieses Wachs-Teilchen-Gemisch wird dann 15 bis 45 Minuten lang auf etwa 150 bis 180 °C erhitzt, um es zu entgasen. Das Wachs-Teilchen-Gemisch wird gleichzeitig mit dem Polyolefin einem Extruder, vorzugsweise einem Doppelschneckenextruder, zugeführt, und dort werden das Wachs-Teilchen-Gemisch und das Polymer gründlich schmelzgemischt. Die Schmelze wird extrudiert und abgeschreckt, zum Beispiel indem man das Extrudat als Folie auf eine temperierte, glatte oder strukturierte (wie sie z.B. in den US-Patenten 5,120,594 und 5,238,623 beschrieben ist) Gießtrömmel gießt oder indem man in der Luft eine geblasene Folie bildet, so daß eine thermisch induzierte Phasentrennung bewirkt wird. Alternativ dazu kann die Schmelze auch zu Granulat oder Fasern oder Strängen extrudiert werden. Wenigstens bei dickerem Material, wie Strängen, wird das Extrudat im allgemeinen in einer

11.11.1979

- 11 -

nichtsorbierenden Flüssigkeit, wie einem flüssigen Fluorkohlenstoff (z.B. Fluorinert FC 77 von 3M) oder in manchen Fällen in Wasser, abgeschreckt und anschließend getrocknet. Der sorptive Gegenstand kann so, wie er gebildet wurde, verwendet oder nach Wunsch in andere Formen gepreßt werden.

Entweder mit dem diskontinuierlichen oder dem kontinuierlichen Verfahren wird der Gegenstand fertiggestellt, ohne das Wachs aus dem Gegenstand zu extrahieren. Die Anwesenheit des Wachses mäßigt die Adsorptionsgeschwindigkeit der sorptiven Teilchen, so daß man viel geringere Geschwindigkeiten erhält als mit sorptiven Teilchen (wie Molekularsieben) in porösen Folien und viel höhere als mit sorptiven Teilchen in Polyolefin allein. Die sorptiven Gegenstände der Erfindung sind also lagerstabil und doch effizient. Ein weiterer Vorteil, der sich aus der Verwendung des Wachses ergibt, ist die Möglichkeit, höhere Beladungen an sorptiven Teilchen zu verwenden, als es ansonsten möglich wäre. Durch den Einschluß des Wachses wird die Viskosität der Schmelze gesenkt, so daß mehr Teilchen hinzugefügt werden können. Außerdem kann die Sorptionsgeschwindigkeit durch die Wahl des Wachses und den Anteil des Wachses im Vergleich zum Polymer beeinflußt werden.

Sorptive Gegenstände sind sorptiv, ob sie nun porös sind oder nicht. Anscheinend kann Dampf durch das Polyolefin/Wachs-Gemisch dringen, das das sorptive Teilchen umgibt. Das Wachs verzögert jedoch im allgemeinen die Sorption (im Vergleich zu einem Gegenstand, der an den ansonsten durch das Wachs besetzten Stellen Hohlräume aufweist) und verhindert die vorzeitige Sorption.

Die Sorptionsgeschwindigkeit kann erhöht werden, indem man den sorptiven Gegenstand (im allgemeinen eine Folie, aber auch Fasern oder Stränge) durch Strecken porös macht. Sorptive Gegenstände der Erfindung können als nichtporöse Folien ver-

kauft und vor der Verwendung durch Strecken, um eine rasche Adsorption zu erreichen, aktiviert werden.

Sorptive Gegenstände, die beim Strecken porös werden, enthalten im allgemeinen wenigstens 15 oder 20 Vol.-% sorptive Teilchen. Die besten Ergebnisse wurden bisher mit Molekularsieben erreicht.

Bei Gegenständen der Erfindung, insbesondere wenn sie in Foliénform vorliegen, können eine oder beide Seiten mit einer Folie laminiert sein, zum Beispiel um eine Seite des Gegenstandes abzudichten oder zu versiegeln und seine Sorptionswirkung auf die andere Seite zu richten. Außerdem können abziehbare Folien auf den Gegenstand laminiert sein, um den Gegenstand vor vorzeitiger Absorption zu schützen. Gute Folien, die eine solche Abdichtungs- oder Hemmungsfunktion erfüllen können, sind Folien, die der United States Military Specification MIL-B-131H, Typ 1, Klasse 1, genügen, wie Marvelseal 470 (von Ludlow Corp., Laminating and Coating Division Exeter, NH) oder FR 2175-B oder Foil Pak 6 von Bell Fibre Products Corp., Columbus, GA. Typischerweise umfassen diese Folien eine Metallfolie und enthalten häufig auch noch eine weitere Schicht, wie eine heißsiegelfähige polymere Schicht. Gemäß der Erfindung wird eine Folie oder ein anderer Gegenstand in die Verpackung, wie etwa Umschläge, eingebaut; dort ist die Folie oder der andere Gegenstand vor einer vorzeitigen Sorption geschützt und bereit, als Sorbens zu wirken, wenn ein schutzbefürftiger Inhalt in die Verpackung gesteckt wird.

Die folgenden Beispiele erläutern diese Erfindung näher, aber die besonderen Materialien und ihre Mengen in diesen Beispielen sowie andere Bedingungen und Einzelheiten sollten nicht als unzulässige Einschränkung dieser Erfindung angesehen werden. In den Beispielen sind alle Teile und Prozentwerte gewichtsbezogen, wenn nichts anderes angegeben ist.

11.11.98

- 13 -

### Sorptionswirkungstest

Hergestellte Folien wurden gemäß dem folgenden Verfahren auf Wasserdampfsorptionswirkung getestet. Eine Folienprobe wird gewogen und einer 50%igen relativen Feuchtigkeit (RH) bei 20 °C ausgesetzt, wenn nichts anderes angegeben ist. Die Probe wird in regelmäßigen Abständen gewogen, bis keine weitere Gewichtszunahme mehr beobachtet wird. Die für die Adsorption von 10%, 50% und 90% der maximal sorbierten Menge erforderliche Zeit wurde durch Interpolation der Daten bestimmt. Für Molekularsiebe betrug die maximale Gewichtszunahme typischerweise etwa 85 bis 95% des theoretischen Maximums, das aus dem Foliengewicht, dem Prozentanteil der Molekularsiebe in der Folie und der Sorptionswirkung der Molekularsiebe berechnet wurde. Die Sorptionswirkung von Molekularsieben des Typs A betrug in dem Zustand, wie sie erhalten wurden, typischerweise etwa 20-22 Gew.-% und etwa 28 Gew.-% für Typ 13X.

### Mischverfahren

Die Beispiele lehren Folien, die nach einem kontinuierlichen Verfahren unter Verwendung eines Extruders (in Beispiel 1 beschrieben, zuweilen als Extruderverfahren bezeichnet) oder einem diskontinuierlichen Verfahren (in Beispiel 14-17 beschrieben, zuweilen als "das diskontinuierliche Verfahren" bezeichnet) hergestellt wurden.

### Beispiel 1

Ein Wachs, 55,2 Gew.-% der Gesamtfolienzusammensetzung, X-2044, erhältlich von Petrolite Corporation, und 1 Gew.-% HYPERMER<sup>TM</sup> B246 als Dispergiermittel, erhältlich von ICI Specialty Chemicals Co., wurden bis zur Schmelze auf etwa 100 °C erhitzt. Ein Trockenmittel, 11,4 Gew.-% der Gesamtfolienzusammensetzung an Molekularsiebpulver des Typs 4A, erhalten durch Oxygen Service Co. (St. Paul, MN), wurde zu dem Wachsge-

misch gegeben, während mit Hilfe eines Dispersators, Modell 89, erhältlich von Premier Mill Corporation, unter Bedingungen hoher Scherung gemischt wurde. Nach dem Benetzen des Trockenmittels in dem geschmolzenen Gemisch von Wachs und Dispergiermittel wurde die Dispersatorgeschwindigkeit 1 min lang auf die maximale Geschwindigkeit erhöht, die keinen Austritt des Gemischs aus dem Mischbehälter bewirkte, etwa 2000 U/min. Die Dispersatorgeschwindigkeit wurde dann auf eine ausreichende Geschwindigkeit gesenkt, um das Gemisch weiterzurühren, während das Gemisch 30 min lang auf etwa 150 °C gehalten wurde. Dann wurde das Gemisch mit einer Zahnradpumpe in einen Doppelschneckenextruder mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Länge von 825 mm gepumpt. Die Zahnradpumpe wurde umschlossen, und die umgebende Luft wurde erhitzt. Alle Leitungen wurden auf eine Temperatur erhitzt, die wenigstens so hoch war wie der Schmelzpunkt des Wachses. Das Wachs/Trockenmittel-Gemisch wurde in eine mittlere Extruderzone gepumpt. Polyethylen hoher Dichte, 32,8 Gew.-% GM 9255, erhältlich von Fina Oil and Chemical Co., wurde mit Hilfe eines gravimetrischen Beschickungsmechanismus in die Beschickungsöffnung getropft. Die Extruderzylindertemperatur lag im Bereich von 270 bis 170 °C (520-340 °F) entlang der Länge des Zylinders, mit einer Schnekkengeschwindigkeit von 120 U/min. Das Gemisch wurde durch eine 20 cm breite Düse bei etwa 245 °C auf eine glatte Giestrommel extrudiert, die auf etwa 71 °C gehalten wurde. Die so hergestellte Folie wurde auf einen Kunststoffkern aufgewickelt, in einen dampfdichten, mit trockenem Gas gespülten Behälter gebracht und versiegelt.

Die Folie war 0,25 mm dick und wurde auf Trockenmittelwirkung getestet. Die Folie adsorbierte 10% der maximal adsorbierten Menge in 0,8 Stunden, 50% in 22 Stunden und 90% in 63 Stunden.

11.11.99

- 15 -

Beispiele 2-8

In den Beispielen 2-8 wurden Folien wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß der Bereich der Extruderzyllindertemperatur etwa 280 bis 255 °C betrug, die Düsentemperatur 255 °C betrug, es sich bei dem Polyolefin um Polyethylen hoher Dichte des Typs FINA<sup>TM</sup> 2804 handelte und es sich bei den verwendeten Wachsen um Polyethylen mit niedrigem Molekulargewicht des Typs AC 1702, erhältlich von Allied Signal Corp. (Beispiel 2), mikrokristallines Wachs des Typs M-5150, erhältlich von Moore & Munger Marketing, Inc. (Beispiel 3), verzweigtes Polyethylen/Polypropylen-Copolymerwachs des Typs X-2025, erhältlich von Petrolite Corp. (Beispiel 4), mikrokristallines Wachs des Typs PETROWAX<sup>TM</sup> 8618, erhältlich von Moore & Munger Marketing, Inc. (Beispiel 5), verzweigtes Polyethylen/Polypropylen-Copolymerwachs des Typs X-2018, erhältlich von Petrolite Corp. (Beispiel 6), bzw. PARAFLINT<sup>TM</sup> C80, ein Fischer-Tropsch-Wachs, erhältlich von Moore & Munger Marketing, Inc. (Beispiel 7 und 8), handelte. Jede Folie enthielt 1 Gew.-% Dispergiermittel, und die Mengen an Wachs und Molekularsieben des Typs 4A sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Folien wurden auf Trockenmittelwirkung getestet, und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Polymer (Gew.-%)	Wachs (Gew.-%)	Trockenmittel (Gew.-%)	Foliendicke (mm)
2	20,4	59,3	19,3	0,27
3	23,9	56,7	18,4	0,25
4	24,2	56,5	18,3	0,18
5	25,4	55,6	18,0	0,27
6	24,3	56,4	18,3	0,30
7	25,4	55,6	18,0	0,23
8	52,2	37,6	9,2	0,27

Tabelle 2

Beispiel Nr.	erforderliche Zeit zum Erreichen der angegebenen prozentualen Adsorption in Stunden bei 50% RH/20 °C		
	10%	50%	90%
2	2,0	23	90
3	1,8	45	129
4	2,6	39	115
5	4,5	87	276
6	2,9	47	157
7	6,8	79	264
8	8,2	73	232

Beispiele 9-13

In den Beispielen 9-13 wurden Folien wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß der Bereich der Extruderzylindertemperatur etwa 250 bis 190 °C betrug, die Düsentemperatur etwa 190 °C betrug, es sich bei dem Polyolefin um Polypropylen des Typs DS-5D45 handelte, erhältlich von Shell Chemical Co., es sich bei dem Wachs um Polyethylen mit niedrigem Molekulargewicht des Typs AC 1702 handelte, erhältlich von Allied Signal Corp., der Typ des Trockenmittels in Tabelle 3 angegeben ist, erhältlich jeweils von Oxygen Services Co., und die Mengen an Polypropylen, Wachs, Dispergiermittel und Trockenmittel und die Extruderbedingungen in Tabelle 3 aufgeführt sind. MILLAD™ 3905 von Milliken Chemical wurde zusammen mit dem Polypropylen in einer Menge von 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polypropyleins, als Keimbildner hinzugefügt. Die Folien waren 0,18 bis 0,20 mm dick. Die Folien wurden auf Trockenmittelwirkung getestet, und die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 4 aufgeführt.

11.11.99

- 17 -

Tabelle 3

Bsp. Nr.	Polymer (Gew.-%)	Wachs (Gew.-%)	Trocken- mitteltyp	Trocken- mittel (Gew.-%)	Dispergier- mittel (Gew.-%)	Keimbildner (Gew.-%)
9	29,5	56,0	3A	13,7	0,7	0,09
10	27,8	53,6	3A	17,6	0,9	0,09
11	28,4	56,9	4A	13,9	0,7	0,09
12	28,8	52,8	5A	17,4	0,9	0,09
13	27,3	54,0	13X	17,7	0,9	0,09

Tabelle 4

Beispiel Nr.	Zeit zum Erreichen der angegebenen prozentualen Adsorption (in Stunden)		
	10%	50%	90%
9	0,5	5,5	18,8
10	0,5	3,8	17,2
11	0,5	4,0	17,3
12	0,5	5,5	18,8
13	0,5	5,5	18,3

Beispiele 14-17 und Vergleichsbeispiele C1-C4

In den Beispielen 14-17 wurden Folien nach dem diskontinuierlichen Verfahren hergestellt, die 30 Gew.-% Polyolefin, 54,2 Gew.-% Wachs des Typs AC 1702, 15 Gew.-% Molekularsiebe des Typs 4A und 0,8 Gew.-% des Dispergiermittels B246 enthielten. In den Vergleichsbeispielen C1-C4 wurden Folien hergestellt, die 15 Gew.-% Molekularsiebe des Typs 4A und 85 Gew.-% Polyolefin enthielten. Die verwendeten Polyolefine waren Polyethylen hoher Dichte des Typs FINA<sup>TM</sup> 2804, erhältlich von Fina Oil and Chemical Co. (Beispiel 14 und Vergleichsbeispiel C1), lineares Polyethylen geringer Dichte des Typs ATTANE<sup>TM</sup> 4602,

erhältlich von Dow Chemical Co. (Beispiel 15 und Vergleichsbeispiel C2), Polypropylen des Typs HIMONT<sup>TM</sup> 6723, erhältlich von Himont USA, Inc. (Beispiel 16 und Vergleichsbeispiel C3), und Polypropylen des Typs EXXON<sup>TM</sup> 3014, erhältlich von Exxon Co. (Beispiel 17 und Vergleichsbeispiel C4). Das Polyolefin, das Wachs und der Keimbildner wurden in einem RHEOCORD SYSTEM 40<sup>TM</sup>, erhältlich von Haake Buchler, mit 20 U/min unter Erhitzen gemischt, bis das Gemisch weich war. Die Mischgeschwindigkeit wurde dann auf 100 U/min erhöht, und das Dispergiermittel und Trockennmittel wurden in Abständen von zwei Minuten in kleinen Portionen hinzugefügt. Das Mischen wurde fortgesetzt, bis die Schmelze homogen war, 30 Minuten bei 270 °C für Beispiel 14 und Vergleichsbeispiel C1, 20 Minuten bei 230 °C für Beispiel 15 und Vergleichsbeispiel C2, 20 Minuten bei 270 °C für Beispiel 16 und Vergleichsbeispiel C3 und 20 Minuten bei 230 °C für Beispiel 17 und Vergleichsbeispiel C4. Ein Teil der Schmelze wurde entnommen und zwischen Aluminiumblechen, die mit 0,18 mm dicker Polyesterfolie bedeckt wurden, zu einer Folie gepreßt, wobei eine auf 180 °C erhitzte hydraulische Presse verwendet wurde. Das Gemisch wurde in der Presse während der angegebenen Zeit auf die angegebene Temperatur erhitzt, wobei während einer Zeitspanne von 5 Minuten von der Presse keine Kraft ausgeübt wurde, und dann wurde die Presse 15 Sekunden lang vollständig geschlossen, und anschließend wurde die Presse geöffnet, und die resultierende Folie wurde entnommen. Abstandsscheiben wurden eingesetzt, um eine Foliendicke von etwa 0,5 mm zu erreichen. Jede Folie wurde auf Trockenmittelwirkung getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

11.11.89

- 19 -

Tabelle 5

Beispiel Nr.	Zeit zum Verbrauch des angegebenen Prozentsatzes des theoretisch adsorbierten Maximums (in Stunden)		
	10%	50%	90%
14	2,5	59	165
15	2,5	60	202
16	3	34	110
17	2	37	116
C1	20	565	2100
C2	6	100	420
C3	11	210	740
C4	14	270	1100

Beispiele 18-26

In den Beispielen 18-26 wurden Folien nach dem Extrusionsverfahren wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß die Folien das Wachs AC 1702 enthielten und die folgenden Polyolefine verwendet wurden: Polyethylen hoher Dichte des Typs GM 9255, erhältlich von Fina Oil and Chemical Co. (Beispiel 18), Polyethylen hoher Dichte des Typs 2804, erhältlich von Fina Oil and Chemical Co. (Beispiel 19), Polyethylen hoher Dichte des Typs 25355N, erhältlich von Dow Chemical Co. (Beispiel 20), Polyethylen hoher Dichte des Typs 65053, erhältlich von Dow Chemical Co. (Beispiel 21), Polyethylen geringer Dichte des Typs 4005, erhältlich von Dow Chemical Co. (Beispiel 22), lineares Polyethylen geringer Dichte des Typs ATTANE™ 4602, erhältlich von Dow Chemical Co. (Beispiel 23), Polypropylen des Typs 6723, erhältlich von Himont USA, Ltd. (Beispiel 24), Ethylen-Propylen-Copolymer des Typs 7823, erhältlich von Himont USA, Ltd. (Beispiel 25), und Ethylen-Propylen-Copolymer des Typs HIFAX RA061, erhältlich von Himont USA, Ltd. (Beispiel 26). Die Menge jeder Komponente und die Extruderbedingungen sind in Tabelle 6 aufgeführt. Das Trockenmittel war Molekularsieb des

11.11.99

- 20 -

Typs 4A, und das Dispergiermittel war Hypermer B246. Die Folie von Beispiel 24 enthielt außerdem 0,1 Gew.-% Millad 3905 als Keimbildner. Jede Folie wurde auf Trockenmittelwirkung getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 6

Bsp. Nr.	Polymer (Gew.-%)	Wachs (Gew.-%)	Trocken-mittel (Gew.-%)	Dispergier-mittel (Gew.-%)	Extruder-zylinder (°C)	U/min der Schnecken	Düsen-temp. (°C)
18	23,2	57,3	18,6	0,9	282-249	150	232
19	29,5	56,7	13,2	0,6	270-171	150	254
20	54,0	37,0	8,6	0,4	271-216	120	216
21	54,0	37,0	8,6	0,4	271-216	120	216
22	50,0	39,6	9,9	0,5	271-171	120	260
23	57,7	33,5	8,4	0,4	271-171	120	171
24	27,2	46,0	25,5	1,2	249-193	120	193
25	34,3	52,8	12,3	0,6	282-232	120	232
26	34,2	52,9	12,3	0,6	282-232	90	232

Tabelle 7

Bsp. Nr.	Foliendicke (mm)	% RH 20 °C	Zeit zum Erreichen der angegebenen prozentualen Adsorption (in Stunden)		
			10%	50%	90%
18	0,24	50-60	0,4	9	28
19	0,23	50-60	0,6	13	42
20	0,28	50	1,5	18	50
21	0,28	50	0,9	16	43
22	0,25	55-60	0,6	11	34
23	0,24	55-60	0,8	16	40
24	0,20	50-60	0,3	5	20
25	0,28	50	0,7	10	27
26	0,28	50	0,8	9	23

11.11.99

- 21 -

Beispiel 27

Eine Folie wurde nach dem Extrusionsverfahren wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß die Folie 63,2 Gewichtsteile des Ethylen-Propylen-Copolymerwachs X-2044, erhältlich von Petrolite Corp., 0,7 Gewichtsteile des Dispergiermittels HYPERMER<sup>TM</sup> B246, erhältlich von ICI Chemical Co., 15 Gewichtsteile des Trockenmittels Typ 4A und 22 Gewichtsteile des Polypropylens DS-5D45, erhältlich von Shell Chemical Co., enthielt. Die Extruderzylindertemperatur betrug 270-193 °C (520-380 °F), die Düsentemperatur betrug 193 °C (380 °F), die Schneckengeschwindigkeit betrug 120 U/min. Die gebildete Folie hatte eine Dicke von etwa 0,27 mm. Die Folie wurde auf Trockenmittelwirkung getestet. Die Folie adsorbierte 10% des theoretischen Maximums in 1,9 Stunden, 50% Adsorption in 31 Stunden und 90% Adsorption in 111 Stunden.

Beispiele 28 und 29

In Beispiel 28 wurde eine Folie nach dem Extrusionsverfahren wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß die Folie 49,7 Gewichtsteile des Wachs AC 1702, erhältlich von Allied Signal Corp., kein Dispergiermittel, 25,5 Gewichtsteile des Trockenmittels Typ 4A und 24,8 Gewichtsteile des Polypropylens DS-5D45, erhältlich von Shell Chemical Co., enthielt. Die Extruderzylindertemperatur betrug 270-193 °C (520-380 °F), die Düsentemperatur betrug 193 °C (380 °F), die Schneckengeschwindigkeit betrug 150 U/min. Die gebildete Folie hatte eine Dicke von etwa 0,28 mm. Die Folie wurde auf Trockenmittelwirkung getestet. Die Folie zeigte 10% Adsorption in 1 Stunde, 50% Adsorption in 19,7 Stunden und 90% Adsorption in 60 Stunden.

In Beispiel 29 wurde eine Folie wie in Beispiel 28 hergestellt, außer daß 2,5 Gew.-% HYPERMER<sup>TM</sup> B246 als Dispergiermittel hinzugefügt wurden, bezogen auf das Gewicht des Trockenmittels. Die Folie wurde auf Trockenmittelwirkung getestet.

Die Folie zeigte 10% Adsorption in 1,0 Stunden, 50% Adsorption in 21,3 Stunden und 90% Adsorption in 65 Stunden.

#### Beispiel 30

Eine Folie wurde nach dem diskontinuierlichen Verfahren hergestellt, das allgemein im Abschnitt "Beispiele 14-17" beschrieben ist, außer daß es sich bei dem Polyolefin um das Polypropylen DS-5D45 handelte, erhältlich von Shell Chemical Company. Bei dem Wachs handelte es sich um das Paraffin Katalog-Nr. 32720-4 von Aldrich Chemical Co., bei dem Trockenmittel handelte es sich um das Molekularsieb Typ 4A, und das Dispergiermittel war HYPERMER™ B246. Die Mengen der jeweiligen Komponenten betrugen: Polypropylen - 30 Gewichtsteile; Wachs - 54 Gewichtsteile; Trockenmittel - 15 Gewichtsteile; Dispergiermittel - 0,8 Gewichtsteile. Die Komponenten wurden 20 min lang in einem Chargenmischer bei 290 °C gemischt, und das resultierende Gemisch wurde bei 135 °C gepreßt, wobei eine Foliendicke von 0,22 mm erreicht wurde. Die Folie wurde auf Trockenmittelwirkung getestet. Die Folie zeigte 10% Adsorption in 0,7 Stunden, 50% Adsorption in 22 Stunden und 90% Adsorption in 89 Stunden.

#### Beispiele 31-36

Sorptive Folien wurden nach dem diskontinuierlichen Verfahren unter Verwendung von UHMWPE (ultrahochmolekulares Polyethylen; Sorte GUR 4132 von Hoechst Celanese; Molekulargewicht vom Hersteller zwischen 4 und 5 Millionen angegeben), Wachsen (entweder AC 1702 von Allied Signal oder M-5150 von Moore and Munger) und eines Molekularsiebs (Typ 4A, in Pulverform, von Oxygen Supply Services, St. Paul, MN) hergestellt. Die Chargenmischbedingungen waren 150 °C während 15 min mit 100 U/min. Das Material wurde in der Presse 3 Minuten lang wieder auf 160 °C erhitzt, während die Presse allmählich geschlossen wurde, und dann 5 Minuten bei vollständig geschlossener Presse erhitzt. Metallabstandsscheiben wurden verwendet, um das

11.11.88

- 23 -

Schließen der Presse zu beschränken. Tabelle 8 und 9 geben Zusammensetzungen bzw. Ergebnisse für die Wasserdampfadsorption an.

Tabelle 8

Bei- spiel	Gew.-% UHMWPE	Wachs, Gew.-%	Trockenmittel, Gew.-%	PE/Wachs- Verh.	Dicke mil (mm)
31	4,00	M-5150 48,00	4A MS 48,00	7,7/92,3	10-11 (0,25-0,28)
32	0,84	AC 1702 41,42	4A MS 57,74	2/98	9-10 (0,23-0,25)
33	4,00	AC 1702 62,90	4A MS 42,10	6/94	9-10 (0,23-0,25)
34	15,16	AC 1702 35,37	4A MS 49,47	30/70	10-12 (0,25-0,30)
35	29,45	AC 1702 29,45	4A MS 41,10	50/50	10-11 (0,25-0,28)
36	2,15	M-5150 40,80	Syloid AL-1 57,08	5/95	11-12 (0,28-0,30)

Tabelle 9

Beispiel	% des theor. Gewichts- zuwachses	mg Wasser/ g Folie	Zeit zum Erreichen des angegebenen Prozentsatzes des tatsächlichen Gewichts- zuwachses in Stunden		
			10%	50%	90%
31	102	99	2,7	36,5	113,6
32	96	125	1,0	21	52
33	93	62	1,6	22,9	86,2
34	92	102	5,0	98	335
35	91	84	5,0	85	290
36	77	118	3,5	49	240

11.11.98

- 24 -

Beispiele 37 und 38

Sorptive Folien wurden nach dem diskontinuierlichen Verfahren unter Verwendung von Polybutylen (PB) (Beispiel 37) und Ethylen-Vinylacetat (EVA) (Beispiel 38) als Polyolefine hergestellt. Bei dem PB handelte es sich um die Sorte DP 8010 (ein Copolymer, das 6% Ethylen enthält) von Shell Chemical Co. Bei dem EVA handelte es sich um Elvax 265 (28% Vinylacetat) von der Du Pont Co. (Wilmington, DE). Bei dem Wachs handelte es sich um AC 1702 von Allied Signal. Bei mehreren Beispielen wurde eine kleine Menge Irganox 1010, ein Antioxidans von Ciba Geigy, hinzugefügt, um die Zersetzung zu minimieren. Die Mischbedingungen waren für die Beispiele 37, 38 und Vergleichsbeispiel 5 270 °C während 30 min mit 100 U/min und für Vergleichsbeispiel 6 150 °C während 10 min mit 100 U/min. Die Preßbedingungen waren für die Beispiele 37, 38 und Vergleichsbeispiel 5 180 °C während 5 min und für Vergleichsbeispiel 6 160 °C während 5 min.

Die Vergleichsbeispiele (C5 und C6) wurden ohne Wachs hergestellt. Bei Vergleichsbeispiel 5, Molekularsiebe und PB ohne Wachs, war die Adsorptionsgeschwindigkeit geringer als bei Beispiel 37, das Wachs enthielt. Bei Vergleichsbeispiel 6, Molekularsiebe und EVA ohne Wachs, war die Adsorptionsgeschwindigkeit etwas größer als bei Beispiel 38. In beiden Fällen ist die Zugabe von Wachs nützlich, um die Adsorptionsgeschwindigkeit durch die Wahl der Art und Menge des Wachses zu steuern. Außerdem erleichtert das Wachs die Verarbeitung, indem es z.B. die Neigung von EVA zur Vernetzung reduziert.

11.11.89

- 25 -

Tabelle 10

Beispiel	Polymer Gew.-%	Gew.-% AC 1702	Gew.-% Typ 4A	Gew.-% Irganox 1010	Dicke, mil (mm)
37	PB 24,98	49,96	24,98	0,08	7-9 (0,18-0,23)
Vergl. 5	PB 74,94	keines	24,98	0,08	10-11 (0,25-0,28)
38	EVA 24,98	49,96	24,98	0,08	8-9 (0,20-0,23)
Vergl. 6	EVA 75,00	keines	25,00	0	10-12 (0,25-0,30)

Tabelle 11

Beispiel	% des theor. Gewichts- zuwachses	mg Wasser/ g Folie	Stunden zum Erreichen des angegebenen Prozentsatzes des tatsächlichen Gewichts- zuwachses		
			10%	50%	90%
37	91,3	55,6	0,7	8,0	30,0
Vergl. 5	86,7	50,1	1,1	18,0	65,0
38	74,7	39,2	0,4	2,7	16,0
Vergl. 6	80,6	45,3	0,3	2,0	6,0

Beispiele 39 und 40

Sorptive Folien wurden nach dem diskontinuierlichen Verfahren aus Polypropylen, Molekularsieb Typ 4A und zwei verschiedenen Wachsen hergestellt: einem stark verzweigten Wachs mit höherem Molekulargewicht (Epolene C-10; Eastman Chemical Co.; vom Hersteller als stark verzweigtes PE mit mittlerem Molekulargewicht beschrieben, das ein durch GPC bestimmtes  $M_w$  von 35 000 und ein  $M_n$  von 7700 hat) und Bienenwachs (eine gebleichte weiße Sorte, erhalten von Aldrich; Kat.-Nr. 24,322-1). Die

14.11.93

- 26 -

Mischbedingungen waren 270 °C während 30 min mit 100 U/min. Die Preßbedingungen waren 180 °C während 5 min.

Tabelle 12

Beispiel	Gew.-% PP	Gew.-% Wachs	Gew.-% Typ 4A	Gew.-% Irganox 1010	Dicke, mil (mm)
39	24,98	Epolene C-10, 49,96%	24,98	0,08	8-9 (0,20-0,23)
40	24,98	Bienenwachs, 49,96%	24,98	0,08	8-10 (0,20-0,25)

Tabelle 13

Beispiel	% des theor. Gewichts- zuwachses	mg Wasser/ g Folie	Stunden zum Erreichen des angegebenen Prozentsatzes des tatsächlichen Gewichts- zuwachses		
			10%	50%	90%
39	91,9	53,1	1,5	26,0	83,0
40	104,6	60,4	1,5	21,0	66,0

Beispiele 41 bis 46

Sorptive Folien wurden nach dem Extrusionsverfahren aus Polypropylen (PP) (Shell DS 5D451) (Beispiele 41-45) oder Polyethylen hoher Dichte (Shell 1285) (HDPE) (Beispiel 46) sowie dem Wachs AC 1702, einem Polyethylen mit niedrigem Molekulargewicht von Allied Signal, sowie den in Tabelle 16 aufgeführten Dispergiermitteln und Trockenmitteln hergestellt. Tabelle 14 führt Bedingungen auf, unter denen die Trockenmittel getrocknet wurden, bevor sie in das Wachs eingemischt wurden, und führt auch den bei 50% RH/20 °C bestimmten Gewichtszuwachs von Teilchen allein vor dem Einbau in die sorptive Folie auf.

11.11.99

- 27 -

Das verwendete Calciumoxid mußte nicht getrocknet werden. Die anderen Trockenmittel wurden vor der Verwendung 18 Stunden bei 250 °C getrocknet, außer Kaliumcarbonat, das 18 Stunden bei 150 °C getrocknet wurde. Das Kaliumcarbonat war nominell ein Pulver von -325 mesh, enthielt jedoch große Agglomerate, und daher wurde es mit einer elektrischen Kaffeemühle gemahlen und durch ein Drahtsieb von 270 mesh passiert.

Tabelle 14

Trockenmittel	Quelle/Kat.-Nr.	Gew.-% Zuwachs bei 50% RH/20 °C	Trockenbedingungen	
			Temp. (°C)	Stunden
Calciumoxid	Alfa/#10923	39,1	-	-
Kaliumcarbonat	Aldrich/34,782-5	107,6	150	18
Magnesiumsulfat	Alfa/#33337	85,0	250	18
Syloid AL-1 (Silicagel)	Grace Davison	25,0	250	18
Hi-Sil SBG (Siliciumoxid)	PPG Industries	7	250	18

Die Extrusionsbedingungen sind in Tabelle 15 und die Zusammensetzungen in Tabelle 16 angegeben. Die Folien wurden auf eine strukturierte Gießtrommel gegossen, die ein Muster aus mikro-großen Pyramiden auf der Oberfläche aufwies, wobei die Trommel in Beispiel 41 eine Temperatur von 120 °F und in den anderen Beispielen 150 °F hatte. Es gab 100 Pyramiden pro Quadratinch (15,5 pro cm<sup>2</sup>). Die Pyramiden hatten einen Winkel von 45°, vier Seiten und waren 5 mil (0,13 mm) hoch.

Tabelle 15

Beispiel	Bereich der Extruderzylinder-temperatur (°F) (°C)	U/min der Schnecken	Düsentemp. (°F) (°C)	Gesamt-lb/hr (kg/h)
41	520 bis 350 (271-177)	120	350 (177)	8,25 (3,74)
42	520 bis 360 (271-182)	120	360 (182)	7,88 (3,57)
43	520 bis 350 (271-177)	120	350 (177)	8,10 (3,67)
44	520 bis 350 (271-177)	150	350 (177)	8,62 (3,91)
45	520 bis 360 (271-182)	120	360 (182)	7,86 (3,57)
46	520 bis 460 (271-238)	120	460 (238)	7,85 (3,56)

Tabelle 16

Beispiel	Trockenmittel, Gew.-%	Gew.-% PP oder HDPE	Gew.-% Wachs AC 1702	Dispergiermittel, Gew.-%	Dicke, mil (mm)
41	Calciumoxid, 28,1%	PP, 28,7%	41,8	Hypermer LP1, 1,4%	13,2 (0,34)
42	Kaliumcarbonat, 25,5%	PP, 25,8%	47,4	Hypermer LP1, 1,3%	10 (0,25)
43	Magnesiumsulfat, 27,9%	PP, 25,9%	44,7	Hypermer B246, 1,5%	14 (0,35)
44	Syloid AL-1, 25,5%	PP, 24,4%	48,5	Hypermer LP1, 1,7%	11,6 (0,29)
45	Hi-Sil SBG, 19,3%	PP, 26,7%	45,6	Hypermer LP1, 5,2%	11,0 (0,28)
46	Hi-Sil SBG, 21,7%	HOPE, 19,1%	53,3	Hypermer LP1, 5,9%	11-12 (0,28-0,30)

Adsorptionsergebnisse für diese Folien sind in Tabelle 17 angegeben. Die Ergebnisse zeigen, daß diese Trockenmittel in Polyolefin/Wachs-Folien einen wesentlichen Prozentsatz der Menge an Wasser adsorbieren, die von derselben Menge unverbrauchtem Trockenmittel bei 50% RH/20 °C adsorbiert wird. Beim Vergleichen der Geschwindigkeitsergebnisse ist es hilfreich, auch auf die Gesamtmenge des von der Folie adsorbierten Wassers in mg Wasser pro Gramm Folie zu achten. So war bei Beispiel 43 die zum Erreichen eines gegebenen Prozentsatzes der gesamten adsorbierten Menge erforderliche Zeit lang im Vergleich zu anderen Beispielen, aber die Menge an Wasser, die in

der Zeit adsorbiert wurde, die zum Erreichen von 10% Adsorption erforderlich war, war groß (10% von 242 mg Wasser/g Folie = 24 mg Wasser). Es ist auch nützlich, die Anfangsadsorptionsgeschwindigkeit zu vergleichen. Man beachte insbesondere, daß es bei Calciumoxid eine lange Induktionszeit gab, in der nur wenig Adsorption von Wasserdampf erfolgte. Für Calciumoxid sind zwei Anfangsgeschwindigkeiten angegeben: eine für ganz am Anfang der Adsorptionskurve (0,073 mg/g Folie/h) und eine für den folgenden Teil der Kurve, wo die Geschwindigkeit viel größer wird (0,75 mg/g Folie/h). Diese Induktionszeit ist nützlich, um eine längere Zeitspanne während der Herstellung und Verarbeitung zu erhalten, während der die Folie Umgebungsbedingungen ausgesetzt werden kann, ohne erhebliche Verluste der Adsorptionskapazität zu erleiden.

Tabelle 17

Beispiel	% des theor. Gewichtszuwachses	mg Wasser/g Folie	Anfangsgeschwindigkeit mg Wasser/g Folie/h	Zeit zum Erreichen des angegebenen Prozentsatzes des tatsächlichen Gewichtszuwachses in Stunden		
				10%	50%	90%
41	96,0	105	0,073 (0 bis 8 h) 0,75 (30 bis 50 h)	32,7	87,4	162,5
42	65,0	175	2,00	4,8	37,1	96,8
43	100	242	1,03	24,5	235,4	705,5
44	49,5	30,5	2,30	1,4	29,9	100,1
45	70	9,42	3,50	0,3	2,2	6,4
46	66	10,5	3,00	0,3	2,9	15,9

Beispiele 47 bis 50

Sorptive Folien wurden nach dem diskontinuierlichen Verfahren aus Zusammensetzungen hergestellt, wie sie in Tabelle 18 beschrieben sind. Die Trockenmittel waren Silicagel (Sorte Syloid AL-1 von Grace Davison; es wurde vor dem Mischen 18 h

11.11.98

- 30 -

bei 250 °C getrocknet; das getrocknete Pulver adsorbierte 25,00 Gew.-% Wasser bei 50% RH/20 °C), Ton (erhalten aus Kissen mit Desiccite 25, erhalten von Englehard Corp. (Jackson, MS); das Material aus dem Innern des Kissens wurde mit einer elektrischen Kaffeemühle gemahlen und 24 h bei 150 °C getrocknet; das resultierende Pulver adsorbierte 20,1 Gew.-% Wasser bei 50% RH/20 °C) und Cellulosegummi (Natriumcarboxymethylcellulose von Fisher Scientific Co. (Kat.-Nr. S-170); sie wurde 24 h lang in einem Vakuumofen bei 70 °C getrocknet; das getrocknete Pulver adsorbierte 23,1 Gew.-% Wasser bei 50% RH/20 °C). Bei dem verwendeten Polypropylen handelte es sich um die Sorte DS 5D45 von Shell.

Für die Beispiele 47, 48 und 50 waren die Mischbedingungen 270 °C während 30 min mit 100 U/min und dann 230 °C während 5 min bei 100 U/min. Für Beispiel 49 waren die Mischbedingungen 200 °C während 30 min mit 100 U/min. Die Preßbedingungen für diese Beispiele waren 180 °C während 5 min. Für Beispiel 49 wurde eine niedrigere Mischtemperatur verwendet, um eine Zersetzung des Cellulosegummis zu vermeiden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 angegeben.

Tabelle 18

Bei-spiel	Trockenmittel, Gew.-%	PP Gew.-%	Wachs Gew.-%	Irganox 1010, Gew.-%	Dicke mil (mm)
47	Ton, 25,00%	25,00	AC 1702, 49,99%	0,01	9-10 (0,23-0,25)
48	Ton, 25,00%	25,00	M-5150, 50,00%	keines	10-11 (0,25-0,28)
49	Cellulosegummi, 24,98%	24,98	AC 1702, 49,96%	0,08	10-11 (0,25-0,28)
50	Silicagel, 25,00%	25,00	M-5150, 50,00%	keines	9-10 (0,23-0,25)

Tabelle 19

Bei- spiel	% des theor. Gewichts- zuwachses	mg Wasser/ g Folie	Anfangsgeschwin- digkeit mg Wasser/ g Folie/h	Zeit zum Erreichen des angegebenen Prozentsatzes des tatsächlichen Gewichtszuwachses in Stunden		
				10%	50%	90%
47	60,2	29,6	1,34	2,0	23,0	87
48	79,8	40,1	0,69	6,0	68,0	273
49	86,9	51,0	2,84	1,1	28,0	124
50	78,0	68,2	3,65	1,2	24,0	96

Für Beispiel 47 und 48 beachte man, daß die unter Verwendung des Wachsens M-5150 hergestellte Folie eine höhere Adsorptivität hatte als die analoge Folie, die unter Verwendung des Wachsens AC 1702 hergestellt wurde. Dasselbe gilt für Beispiel 50 im Vergleich zu Beispiel 44. Für poröse Trockenmittel, wie Ton, Silicagel und Molekularsiebe des Typs 13X wurde bei Verwendung des Wachsens AC 1702 typischerweise eine geringere Adsorptivität beobachtet als bei anderen Wachsen. Dies war bei Molekularsieben des Typs 3A, 4A und 5A nicht der Fall. Der Grund dafür ist vermutlich, daß Komponenten des Wachsens AC 1702 mit niedrigem Molekulargewicht (Öle) in die Poren von Trockenmitteln, die größere Poren haben, eindringen. Für die angegebenen Typen von porösen Trockenmitteln führt die Verwendung von Wachsen mit einem geringen Ölgehalt, von Wachsen mit höherem Molekulargewicht und von verzweigten Wachsen also zu einer höheren Sorptivität nach dem Einbau in eine Polyolefin/Wachs-Folie.

#### Beispiele 51-64

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung sorptiver Folien gemäß der Erfindung, die bei der Adsorption von Wasser ihre Farbe ändern. Dies erfolgte auf zweierlei Weise: 1) unter Verwendung eines kommerziell erhältlichen farbanzeigenden

Trockenmittels, in das die farbanzeigende Substanz integriert war; oder 2) durch Zugabe von Cobalt(II)chlorid ( $CoCl_2$ ) zusammen mit einem Trockenmittel zu der Zusammensetzung.

Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 20 angegeben, und die Ergebnisse sind in den Tabellen 21 und 22 beschrieben. Bei dem verwendeten PP handelte es sich um die Sorte DS 5D45 von Shell. Bei dem verwendeten X-2044-Wachs handelte es sich um eine Entwicklungssorte der Polymerabteilung der Petrolite Corporation mit einem mittleren Molekulargewicht von 805 (durch Dampfphasenosmometrie). Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat von Mallinckrodt Chemical Works (St. Louis, MO) wurde 48 h bei 150 °C getrocknet. Zur Verwendung im Extrusionsverfahren wurde das gemahlene  $CoCl_2$  in einer Kugelmühle gemahlen (5-l-Gefäß, 1000 g  $CoCl_2$ , 2,5 l Kugeln mit Größen im Bereich von 60 bis 190 mm während 16 h). Zur Verwendung im diskontinuierlichen Verfahren wurden alle Trockenmittel mit einer elektrischen Kaffeemühle zu einem feinen Pulver gemahlen. Indicating Drierite ( $CaSO_4$  plus  $CoCl_2$ ) von W.A. Hammond Drierite Co. (Xenia, OH) wurde mit einer elektrischen Kaffeemühle 2 min lang zu einem feinen Pulver gemahlen und 24 h lang bei 180 °C getrocknet. Indikatorhaltige Sorten von Molekularsieb, Silicagel (Sorte GR 42) und aktiviertem Aluminiumoxid (Sorte F-200) von der Adsorbents and Desiccants Corp. of America (Gardena, CA) wurden mit einer elektrischen Kaffeemühle 2 min lang zu einem feinen Pulver gemahlen, aber ohne weiteres Trocknen verwendet. Das Silicagel Syloid AL-1 in feiner Pulverform von Grace Davison wurde 24 h lang bei 250 °C getrocknet.

Beim Extrusionsverfahren waren die Extrusionsbedingungen wie folgt: Zylindertemperatur 271-182 °F, Schneckendrehzahl 120 U/min, Düsentemperatur 182 °F, Gießtrömmel mit Mikropyramiden auf der Oberfläche (beschrieben im Abschnitt "Bsp. 41-46") bei 66 °C und 5,58 kg/h Gesamtdurchsatz für Beispiel 55 und 4,63 kg/h für Beispiel 61. Nach dem Extrusionsverfahren hergestellte Zusammensetzungen enthielten außerdem 1,3 Gew.-%

Hypermer B246 als Dispergiermittel. Beim diskontinuierlichen Verfahren waren die Mischbedingungen 270 °C während 30 min bei 100 U/min, und die Preßbedingungen waren 2 min bei 180 °C für die Beispiele 53, 57 und 60 und 5 min bei 180 °C für die anderen.

Wasserdampfadsorptionsexperimente wurden bei 50% RH/20 °C unter Verwendung einer Umgebungskammer von Thermotron durchgeführt, außer bei den Beispielen 57 und 60, die unter Umgebungsbedingungen (66 bis 73% RH/21 bis 23 °C) bewertet wurden. In den meisten Fällen wurden nützliche Farbänderungen beobachtet. Die endgültige Farbänderung entsprach typischerweise etwa 80% oder mehr des beobachteten maximalen Gewichtszuwachses, außer bei den Beispielen 57 und 59. Es ist wünschenswert, daß der Indikator die endgültige Farbänderung zeigt, nachdem ein hoher Prozentsatz des Trockenmittels verbraucht ist. Für Folien, die zugesetztes  $\text{CoCl}_2$  enthielten, wurde der theoretische Gewichtszuwachs berechnet, indem man das Gewicht des Trockenmittels in der Folie mal seiner Aktivität plus das Gewicht von  $\text{CoCl}_2$  in der Folie mal seiner Aktivität verwendete.

Beispiel 51 erläutert die Verwendung von  $\text{CoCl}_2$  für sich allein als Trockenmittel sowie als Farbindikator.

Die Beispiele 52-55 erläutern die Verwendung von Molekularsieb (MS) Typ 4A als Trockenmittel in Kombination mit zugesetztem  $\text{CoCl}_2$ . Der prozentuale Gewichtszuwachs für Beispiel 53, der geringer war als gewöhnlich, war darauf zurückzuführen, daß die Molekularsiebe bei der Folienherstellung länger als gewöhnlich der Umgebung ausgesetzt waren. Man beachte, daß für die Beispiele 52 und 53 eine Farbänderung von Blau nach Rosa beobachtet wurde, während die Farbänderung bei Beispiel 54 von Blau nach Grau erfolgte. Dies war darauf zurückzuführen, daß  $\text{CoCl}_2$  in einem wesentlich geringeren Prozentsatz des Gesamtfoliengewichts verwendet wurde als bei den Beispielen 53 und 54, 1 Gew.-% gegenüber etwa 5 Gew.-%. Man beachte, daß die Farbän-

derung durch die Farbe des Polymers und des Wachses sowie durch eine Beifarbe, gewöhnlich Gelbbraun, die sich aufgrund von Zersetzung bei der Verarbeitung im Chargenmischer entwickelt, beeinflußt wird. Bei geringeren Beladungen mit  $\text{CoCl}_2$  beeinflussen diese anderen Farbquellen die Gesamtfarbe in großem Ausmaß. Beispiel 55 ist Beispiel 53 ähnlich, außer daß ersteres unter Verwendung des Extruders hergestellt wurde, während letzteres unter Verwendung des Chargenmischers hergestellt wurde. Der Unterschied in der Farbänderung zwischen den Beispielen 53 und 55 war darauf zurückzuführen, daß in Beispiel 55 ein Dispergiermittel verwendet wurde (1,3 Gew.-% Hypermer B246), während in Beispiel 53 kein Dispergiermittel verwendet wurde. Die Farbänderung erfolgte bei Beispiel 55 von Blau nach einem helleren Blau, während die Farbänderung bei Beispiel 53 der typischeren Änderung von Blau nach Rosa entsprach.

Beispiel 56 erläutert die Verwendung einer farbanzeigenden Sorte von Molekularsieb, die zu einer Farbänderung von Türkis nach Gelbbraun führte.

Die Beispiele 57-61 erläutern die Verwendung von Silicagel (Syloid Al-1) in Kombination mit zugesetztem  $\text{CoCl}_2$  bei verschiedenen Beladungen unter Verwendung von zwei verschiedenen Wachsen, AC 1702 bzw. X2044. Die Beispiele 57-60 und 62 wurden unter Verwendung des Chargenmischers, und Beispiel 61 (das außerdem 1,3 Gew.-% Hypermer LP1 enthielt) wurde unter Verwendung des Extruders hergestellt. Man beachte den höheren Prozentsatz des theoretischen Gewichtszuwachses für die Beispiele, bei denen das Wachs X-2044 verwendet wird, Beispiel 57, im Vergleich zu dem Wachs AC 1702, Beispiel 61. Die fehlende Farbänderung bei Beispiel 60 im Vergleich zu Beispiel 56-59 und 61 zeigte, daß in dieser Zusammensetzung etwa  $\geq 0,8$  Gew.-%  $\text{CoCl}_2$  als Prozentsatz des Gesamtfoliengewichts benötigt werden, um eine wahrnehmbare Farbänderung zu erhalten.

Für Beispiel 62 wurde die indikatorhaltige Sorte von Silicagel, GR 42, verwendet, wobei keine wahrnehmbare Farbänderung gegenüber dem anfangs vorliegenden Grau erfolgte. Dieses Material bestand in dem Zustand, wie es bezogen wurde, aus sehr großen blaßblauen Kristallen, und daher war es nicht überraschend, daß die Menge des vorhandenen Farbindikators nicht ausreichend war, um nach dem Mahlen zu einem feinen Pulver eine Farbänderung zu zeigen.

Tabelle 20

Bei-spiel	PP Gew.-%	Wachs Gew.-%	Trockenmittel Gew.-%	zugesetztes $\text{CoCl}_2$ , Gew.-%	Irganox 1010, Gew.-%	Ver-fahren
51	24,7	AC 1702 50,00%	-	25,0	keines	disk.
52	24,7	X-2044 45,6%	4A MS 24,7%	4,9%	keines	disk.
53	24,7	AC 1702 45,6%	4A MS 24,7%	4,9%	keines	disk.
54	24,7	AC 1702 49,5%	4A MS 24,7%	1,0%	ja	disk.
55	22,8	AC 1702 49,5%	4A MS 20,9%	5,5%	keines	Extr.
56	26,0	X-2044 48,0%	Indikator-MS 26,0%	keines	keines	disk.
57	24,7	X-2044 48,0%	Syloid AL-1 24,7%	4,9%	keines	disk.
58	24,75	X-2044 49,51%	Syloid AL-1 24,75	0,99%	keines	disk.
59	19,84	X-2044 39,68%	Syloid AL-1 39,68	0,79	keines	disk.
60	24,88	X-2044 49,75%	Syloid AL-1 24,88	0,50	keines	disk.
61	20,7	AC 1702 50,8%	Syloid AL-1 21,8%	5,4%	keines	Extr.
62	26,0	X-2044 48,0%	GR 42 Silicagel 26,0%	keines	keines	disk.
63	25,0	AC 1702 50,0%	F-200 aktiviertes Aluminiumoxid 25,0%	keines	keines	disk.
64	25,0	AC 1702 50,0%	Indicating Drierite 25,0%	keines	ja	disk.

Tabelle 21

Beispiel	Dicke, mil (mm)	% Gewichtszuwachs für unverbrauchtes Trockenmittel	% des theoretischen Gewichtszuwachses	mg Wasser/ g Folie	Anfangs- geschwindigkeit mg/g Folie/h
51	8-9 (0,20-0,23)	84,7	91,3	193,1	7,5
52	10-11 (0,25-0,28)	20,2	82,6	71,3	3,2
53	9-11 (0,23-0,28)	20,2	51,1	46,8	2,5
54	10-11 (0,25-0,28)	20,2	84,9	55,3	4,3
55	11-12 (0,28-0,30)	23,1	80,3	75,0	3,6
56	10-11 (0,25-0,28)	18,2	89,9	38,9	3,3
57	9-10 (0,23-0,25)	25,0	81,5	83,7	3,0
58	9-10 (0,23-0,25)	25,0	81,5	52,8	6,5
59	9-11 (0,23-0,28)	25,0	66,4	74,8	47,5
60	9-11 (0,23-0,28)	25,0	67,9	44,5	6,5
61	12-13 (0,30-0,33)	25,0	65,4	64,8	4,2
62	11-12 (0,28-0,30)	41,1	48,9	32,4	7,2
63	10-11 (0,25-0,28)	15,9	52,8	21,0	1,9
64	8,5-9,5 (0,22-0,24)	9,5	68,6	16,2	1,2

11.11.99

- 37 -

Tabelle 22

Beispiel	Stunden zum Erreichen des angegebenen Prozentsatzes des maximalen Gewichtszuwachses			Farbänderung	% des maximalen Gewichtszuwachses beim endgültigen Farbwechsel
	10%	50%	90%		
51	4,3	80	285	Blau-Rosa	
52	3,2	44	166	Blau-Rosa	
53	2,1	15	58	Blau-Rosa	
54	1,5	26	81	Blau-Grau	
55	2,1	28	87	Blau-Hellblau	
56	1,2	19	64	Türkis-Gelbbraun	
57	5	42	145	Blau-Rosa	
58	1,7	26	117	Grau-Gelbbraun	
59	0,3	4,5	44	Türkis-Pfirsich	
60	1,2	24	96	keine (Grau-Grau)	
61	1,7	26	117	Blau-Rosa	
62	0,7	6,5	48	Grau-Grau	
63	1,1	18	70	Blau-Rosa	
64	1,4	14	37	Blau-Farblos	

Beispiele 65-67

Die Beispiele 65-67 erläutern die Bildung poröser Folien durch Strecken von Polyolefin/Wachs-Folien, die hydrophile Molekularsiebe enthalten. Es wird gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Wasserdampfadsorption nach dem Strecken viel größer ist als vorher.

Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 23 angegeben, die Verarbeitungsbedingungen (Extrusionverfahren mit einer glatten Gießstrommel) in Tabelle 24, und die Ergebnisse in den Tabellen 25 und 26.

11.11.98

- 38 -

Tabelle 23

Beispiel	Polyolefin Gew.-%	Wachs Gew.-%	4A MS Gew.-%	Hypermer B246 Gew.-%
65	PP 16,2%	AC 1702 47,0%	35,0%	1,8%
66	PP 13,1%	AC 1702 39,3%	45,3%	2,3%
67	PP 61,9%	AC 1702 21,5%	15,8%	0,8%

Bei dem verwendeten PP handelte es sich um die Sorte DS 5D45 von Shell, und bei dem HDPE handelte es sich um die Sorte 2804 von Fina. Das Wachs CP-11, ein Copolymer mit einem durch Dampfphasenosmometrie bestimmten Molekulargewicht von 1100 wurde von der Polymerabteilung von Petrolite erhalten.

Tabelle 24

Bei- spiel	Zylindertemp. °F (°C)	Düsentemp. °F (°C)	U/min der Schnecken	Gießtrommel- temp. °F (°C)	Gesamtdurchsatz, lb/hr (kg/h)
65	520-370 (271-188)	370 (188)	90	150 (66)	8,64 (3,92)
66	520-370 (271-188)	370 (188)	90	150 (66)	10,7 (4,85)
67	530-420 (277-216)	400 (204)	90	215 (102)	6,46 (2,93)

Die Folien wurden unter Verwendung eines Folienstreckers von der T.M. Long Co. (Somerville, NJ) mit einem Streckverhältnis von 2 x 2 und einer Fixiertemperatur von 110 °C gestreckt. Die Folien wurden vor dem Strecken 30 s und nach dem Strecken 2 min erhitzt, um die Folien heiß zu fixieren. Die Entwicklung der Porosität zeigte sich anhand der Tatsache, daß die Folien weiß wurden, und die Entwicklung von durchgehenden Poren zeigte sich anhand des Blasenpunkts und der Gurley-Ergebnisse, die unten angegeben sind. Der Blasenpunkt ist ein Maß für die größte Porengröße in der Folie (ASTM F-316), und der Gurley-Wert ist ein Maß für den Widerstand gegen Luftströmung.

11.11.99

- 39 -

Dieser Wert ist eine Messung der Zeit in Sekunden zum Durchleiten von 50 cm<sup>3</sup> Luft durch eine Folie gemäß ASTM D-726, Verfahren A. Die Blasenpunkte wurden unter Verwendung von Fluoroinert FC-43 bestimmt (Blasenpunkt = 6,64/Durchbruchdruck in psi; oder Blasenpunkt = 4,58 x 10<sup>4</sup>/Druck in Pascal), das von 3M erhältlich ist.

Tabelle 25

Beispiel	Blasenpunkt, $\mu\text{m}$	Gurley-Wert, s/50 cm <sup>3</sup>
65	0,60	91,5
66	6,6	11,3
67	0,09	2840

Die in der Tabelle unten für die Geschwindigkeit der Wasserdampfadsorption angegebenen Ergebnisse zeigen, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit nach dem Strecken viel größer ist. Man beachte, daß bei Folien mit derselben Zusammensetzung eine dünnerne Folie einen gegebenen Prozentsatz ihrer Adsorptionskapazität in einer kürzeren Zeit aufbrauchen wird, als eine dickere Folie, aber die Auswirkung der Entwicklung von Porosität in einer Folie auf die Adsorptionsgeschwindigkeit ist viel größer als die Änderung der Foliendicke. Im allgemeinen führen größere Prozentwerte an Sorbensteinchen und größere Prozentwerte an Wachs zu größeren Blasenpunkten, niedrigeren Gurley-Werten und höheren Adsorptionsgeschwindigkeiten.

Tabelle 26

Beispiel	Streck- verhältnis	Dicke mil (mm)	Minuten zum Erreichen der angegebenen Adsorption		
			10%	50%	90%
65	2 x 2	6,2 (0,16)	0,7	3,2	44
	1,75 x 1	8 (0,20)	2,8	192	1500
	0	10,5 (0,27)	78	1008	2796
66	2 x 2	7,2 (0,18)	0,7	3,2	23
	1,75 x 1	9 (0,23)	1,62	24,6	900
	0	10,5 (0,27)	84	1134	3216
67	2 x 2	7,5 (0,19)	0,7	3,2	19
	1,75 x 1	9 (0,23)	1,5	10,6	153
	0	12 (0,30)	222	3960	11580

Beispiele 68-70

Die folgenden Beispiele erläutern die Sorption von Wasserdampf durch Folien, die beim Strecken keine durchgehenden Poren erhielten, die jedoch Mikrohohlräume erhielten, da sie weißer waren als die ungestreckte Folie. Obwohl sie keine durchgehenden Poren erhielten, war die Adsorptionsgeschwindigkeit bei gestreckten Folien viel größer. Ein Teil dieser Geschwindigkeitszunahme war lediglich auf die Abnahme der Foliendicke aufgrund des Streckens zurückzuführen, aber der größte Teil der Zunahme war viel größer, als man es aufgrund der Abnahme der Foliendicke erwarten würde.

Beispiel 68

Eine Folie mit der folgenden Zusammensetzung wurde unter Verwendung des Extrusionsverfahrens mit einer glatten Gießtrömmel hergestellt: 25,0 Gew.-% HDPE (Sorte 2804 von Fina), 56,0% des Wachses CP 11 (ein Copolymer von Petrolite Polymers mit einem durch Dampfphasenosmometrie bestimmten Molekulargewicht von

11.11.99

- 41 -

1100), 18,1 Gew.-% Molekularsieb Typ 4A (erhalten von Oxygen Services Company, St. Paul) und 0,9 Gew.-% Hypermer B246 als Dispergiermittel (von ICI Americas). Die Foliendicke betrug etwa 10,5 mil (0,27 mm). Die Extrusionsbedingungen waren: Bereich der Zylindertemperatur 282-266 °C; Düse 254 °C; Schnekkendrehzahl 135 U/min; und Sollwert der Temperatur der Gießtrommel 88 °C.

Stücke dieser Folie wurden auf 1,75 x 1, Beispiel 69, und auf 2 x 2, Beispiel 70, gestreckt, wobei ein Folienstretcher von der T.M. Long Company mit einer Fixiertemperatur von 110 °C verwendet wurde (30 s Vorheizen, 2 min thermisches Fixieren). Die gestreckten Folien enthielten keine durchgehenden Poren, was sich anhand des Fehlens eines meßbaren Gurley-Werts oder Blasenpunktes zeigte. Die Sorption von Wasserdampf wurde bei 50% RH/20 °C bestimmt. Die für diese Folien verwendeten Molekularsiebe hatten eine Adsorptivität von 22,3 Gew.-%.

Beispiel	Streck-verh.	Dicke mil (mm)	% des theor. Gewichtszuwachses	mg Wasser/g Folie	Anfangsgeschwindigkeit mg/g Folie/h	Stunden zum Erreichen der angegebenen proz. Adsorption		
						10%	50%	90%
68	0	5,7 0,13-0,18	84,7	34,2	1,6	5,5	208	756
69	1,75 x 1	7,9 0,18-0,23	82,5	33,3	10,9	0,3	36,9	143
70	2 x 2	10,5 0,27	93,1	37,6	40,0	0,1	8,9	100

Beispiele 71-72

Diese Beispiele zeigen die Sorption von Ammoniakdämpfen durch Folien, die einen hydrophoben Typ von Molekularsieb enthalten, Abscents 3000<sup>TM</sup>, vertrieben von UOP (Molecular Sieve Department, Mt. Laurel, New Jersey). Dieses Molekularsieb war nicht vollständig hydrophob, was sich anhand der bei 50% RH/20 °C

bestimmten Sorption von etwa 2,4 Gew.-% Wasserdampf zeigte. Bei hydrophilen Molekularsieben, wie Typ 4A, kann bis zu 28 Gew.-% Wasser sorbiert werden, obwohl die Sorption durch kommerziell erhältliches Material typischerweise etwa 20 bis 24 Gew.-% beträgt.

#### Beispiel 71

Eine Folie wurde hergestellt, die 34,6 Gew.-% Abscents 3000<sup>TM</sup>, 17,1 Gew.-% Polypropylen (Sorte DS 5D45, von Shell), 46,6 Gew.-% des Wachses AC 1702 (von Allied Signal) und 1,7 Gew.-% Hypermer B246 als Dispergiermittel (von ICI Americas) enthielt. Diese Folie wurde unter Verwendung des Extrusionsverfahrens und derselben Gießtrömmel mit Mikropyramiden auf der Oberfläche, die auch in Beispiel 41-46 verwendet wurde, bei einer Fixiertemperatur von 32 °C hergestellt. Die Bereiche der Extrudertemperatur betrugen: Zylinder 271-171 °C; Düse 171 °C; Schneckendrehzahl 120 U/min; und Gesamtdurchsatzrate 8,2 lb/hr (3,72 kg/h). Die Foliendicke betrug etwa 11,0 mil (0,28 mm).

#### Beispiel 72

Ein Stück Folie aus Beispiel 71 wurde auf 2,5 x 2,5 gestreckt, wobei ein Folienstretcher von der T.M. Long Company mit einer Fixiertemperatur von 49 °C verwendet wurde (30 s Vorheizen und 2 min thermisches Fixieren). Die gestreckte Folie war weiß, etwa 5,0 mil (0,13 mm) dick und hatte einen Blasenpunkt von 1,1 µm (bestimmt unter Verwendung von FC-43) und einen Gurley-Wert von 620 s/50 cm<sup>3</sup>.

Gestreckte und ungestreckte Folien wurden auf Sorption von Ammoniak bewertet, indem man sie in einen abgedeckten Exsiccator legte, der auf dem Boden eine Lache aus konzentriertem Ammoniumhydroxid enthielt, und das Gewicht der Folie als Funktion der Zeit bestimmte. Eine flache Schicht von unverbrauchtem Pulver Abscents 3000<sup>TM</sup> wurde den gleichen Bedingungen

ausgesetzt. Die Ergebnisse für die Folien sind in der Tabelle unten angegeben. Das unverbrauchte Pulver sorbierte 17 Gew.-%, und die zum Sorbieren von 10%, 50% bzw. 90% dieses Gewichtszuwachses erforderlichen Zeiten betrugen 0,2, 3,5 bzw. 70 h.

Bei- spiel	Streck- verh.	mg sorbiert/ g Folie	Anfangsgeschw. mg/g Folie/h	% des theor. Gewichts- zuwachses	Zeit zum Erreichen des angegebenen Prozentsatzes des maximalen Gewichtszuwachses		
					10%	50%	90%
71	keines	47,7	11,5	27,8	0,4	5,4	58
72	2,5 x 2,5	52,2	23,6	30,9	0,2	3,0	74

Die Ergebnisse zeigten, daß sowohl poröse als auch nichtporöse Folien dieser Erfindung, die Abscents 3000<sup>TM</sup> enthalten, für die Sorption von Ammoniakdämpfen geeignet sind.

#### Beispiele 73-74

Die folgenden Beispiele erläutern die Sorption durch Calcium-oxid in einer ungestreckten Folie sowie in einer Folie derselben Zusammensetzung, die beim Strecken porös wurde.

#### Beispiel 73

Die Folienzusammensetzung war: 20,0 Gew.-% Polypropylen (Sorte DS 5D45 von Shell), 38,1 Gew.-% des Wachses AC 1702 (von Allied Signal), 39,4 Gew.-% (15,0 Vol.-%) Calciumoxid (Katalognummer 33299 von Alfa) und 2,5 Gew.-% Hypermer LP1 als Dispergiermittel (von ICI Americas). Sie wurde nach dem Extrusionsverfahren unter Verwendung einer glatten Gießtrommel mit einer Fixiertemperatur von 77 °C hergestellt. Die Bereiche der Extrusionstemperatur betrugen: Zylinder 271-171 °C; Schnecken-drehzahl 120 U/min; Düse 171 °C; und Gesamtdurchsatz 4,63 kg/h). Die Foliendicke lag in einem Bereich von etwa 11-12 mil (0,28-0,30 mm).

Beispiel 74

Ein Stück der Folie aus Beispiel 73 wurde auf 2 x 2 gestreckt, wobei ein Folienstretcher von der T.M. Long Company mit einer Fixiertemperatur von 71 °C verwendet wurde (30 s Vorheizen, 2 min thermisches Fixieren). Die resultierende Folie hatte eine schmutzigweiße Farbe, einen Blasenpunkt von 0,05 µm (bestimmt unter Verwendung von FC-43) und einen Gurley-Wert von etwa 8000 s/50 cm<sup>3</sup>.

Die Beispiele 73 und 74 wurden bei 50% RH/20 °C bewertet. Das verwendete Calciumoxid zeigte unter denselben Bedingungen eine Zunahme von 39 Gew.-%. Wie bei Beispiel 41 erfolgte während der ersten 8 h der Einwirkung nur sehr wenig Sorption, worauf eine Zeit mit rascherer Adsorption folgte. Die Ergebnisse zeigten, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit für die Folie, die gestreckt worden war, größer war.

Bei- spiel	Streck- verh.	Dicke mil (mm)	% des theor. Gewichtszuwachses	mg Wasser/ g Folie	Stunden zum Erreichen des angegebenen Prozentsatzes der Adsorption		
					10%	50%	90%
73	0	11-12 0,28-0,30	86,1	132,0	30	87	161
74	2 x 2	5,5-6,5 0,14-0,17	87,9	135	13,8	40	90

Beispiel 75

Dieses Beispiel zeigt die Herstellung einer Folie, die Calciumoxid in ungefähr demselben Volumenverhältnis von Teilchen zu Wachs enthält wie in Beispiel 33, das etwa 112 Vol.-% Molekularsieb Typ 4A relativ zum Volumen des verwendeten Wachses enthielt. Die für diese Berechnungen verwendeten Dichten betrugen 1,1 g/cm<sup>3</sup> für Molekularsieb Typ 4A (trocken), 3,3 g/cm<sup>3</sup> für CaO (trocken) und 0,88 g/cm<sup>3</sup> für das Wachs AC 1702.

11.11.99

- 45 -

Die folgende Zusammensetzung wurde unter Verwendung des diskontinuierlichen Verfahrens hergestellt: 4,60 Gew.-% HDPE (Sorte 2804 von Fina), 18,30 Gew.-% des Wachses AC 1702 (von Allied Signal) und 77,10 Gew.-% CaO (von Alfa, Kat.-Nr. 10923). Die Mischerbedingungen waren 100 U/min bei 270 °C während 15 min. Die Preßbedingungen waren 180 °C während 5 min. Die Folie wurde durch Eintauchen in Wasser von Raumtemperatur abgeschreckt, nachdem er aus der Presse entnommen wurde, und rasch abgewischt, um Wasser zu entfernen. Die resultierende Foliendicke lag in einem Bereich von etwa 10 bis 12 mil.

Ein Stück dieser Folie wurde bei 50% RH/20 °C bewertet. Es zeigte sich, daß es 291 mg/g Folie sorbierte. Die Zeiten in Stunden zum Erreichen von 10%, 50% bzw. 90% der maximal sorbierten Menge betrugen 77, 142 bzw. 631. Die Sorptionsgeschwindigkeit war während der ersten 50 h sehr gering, und darauf folgte eine Zeit mit rascherer Adsorption.

#### Beispiele 76-77

Diese Beispiele zeigen die Herstellung und Bewertung von Folien, ungestreckten und gestreckten, die Aktivkohle als Sorbens enthielten. Die Aktivkohle war eine Kohle auf Kokosnusßbasis von Calgon, Sorte PCB-GHP, eine Entwicklungssorte, die pulverisiert wurde, so daß man eine Teilchengrößeverteilung erhielt, bei der 90 Vol.-% der Teilchen kleiner als etwa 11  $\mu\mu$  waren.

#### Beispiel 76

Die folgende Zusammensetzung wurde unter Verwendung des diskontinuierlichen Verfahrens hergestellt: 18,4 Gew.-% Polypropylen (Sorte DS 5D45 von Shell), 34,1 Gew.-% des Wachses M-5150 (von Moore and Munger) und 47,5 Gew.-% Aktivkohle. Die Mischerbedingungen waren 100 U/min bei 270 °C während 30 min. Die Preßbedingungen waren 200 °C während 7 min. Die Folie wurde

in Wasser von Raumtemperatur abgeschreckt. Die resultierende Folien hatte eine Dicke von etwa 12 mil (0,30 mm).

Beispiel 77

Ein Stück Folie aus Beispiel 76 wurde mit einer Fixiertemperatur von 132 °C (30 s Vorheizen, kein thermisches Fixieren) auf 1,25 x 1 gestreckt, wobei ein Folienstrekker von T.M. Long verwendet wurde. Für diese Folie wurde ein Blasenpunkt von etwa 0,1  $\mu\text{m}$  (unter Verwendung von FC-43) und ein sehr großer Gurley-Wert (von über etwa 65 000 s/50  $\text{cm}^3$ ) gefunden. Eine Untersuchung durch Rasterelektronenmikroskopie zeigte, daß die Hauptmasse der Folie porös war, daß es aber eine Haut auf beiden Oberflächen gab. Diese Haut war offensichtlich dünn genug, um im Blasenpunktexperiment zu reißen.

Stücke von ungestreckter und gestreckter Folie wurden TCE-Dämpfen (Trichlorethylen) ausgesetzt, indem man sie bei Raumtemperatur in einen Exsiccator legte, der auf dem Boden eine Lache aus TCE enthielt. Eine Probe der unverbrauchten Kohle wurde den gleichen Bedingungen ausgesetzt. Das Probengewicht wurde als Funktion der Zeit verfolgt, bis die maximale Menge TCE sorbiert worden war: bei ungestreckter Folie (Beispiel 76) wurden nach 20 h 227 mg/g Folie (108 mg/g Kohle in der Folie) sorbiert; bei gestreckter Folie (Beispiel 77) wurden nach 23,5 h 325 mg/g Folie (154 mg/g Kohle in der Folie) sorbiert; und bei unverbrauchter Aktivkohle wurden nach 48 h 600 mg TCE pro Gramm Kohle sorbiert. Während die Kohle in den Folien also eine geringere Sorptivität hatte als die unverbrauchte Kohle, zeigten diese Ergebnisse, daß Kohle in einer nichtporösen Folie sowie in einer porösen Folie mit Oberflächenhäutchen (keine durchgehenden Poren) noch Sorptionswirkung zeigten.

11.11.99

- 47 -

Anmeldungs-Nr. 96 922 539.0  
Veröffentlichungs-Nr. 0 847 303

SMB

Patentansprüche

1. Gegenstand, der einen sorptiven Gegenstand und eine Verpackung, in die der sorptive Gegenstand eingeschlossen ist, um ihn vor vorzeitiger Sorption zu schützen, umfaßt, wobei der sorptive Gegenstand eine Polyolefinmatrix, in der Polyolefinmatrix verteilte sorptive Teilchen sowie ein innerhalb der Polyolefinmatrix verteiltes Wachs umfaßt, wobei das Wachs und das Polyolefin in der Schmelze miteinander gemischt wurden und das Wachs sich beim Abkühlen des Gemischs als eigene Phase vom Polyolefin getrennt hat, wodurch der Gegenstand sorptiv ist, die Sorption jedoch im Vergleich zu einem Gegenstand, der an den durch das Wachs besetzten Stellen Hohlräume aufweist, verzögert ist.
2. Gegenstand gemäß Anspruch 1, wobei die Polyolefine aus Polyethylenen, Polypropylen, Copolymeren von Ethylen und Propylen, Polybutylen, Ethylenvinylacetat und Gemischen davon ausgewählt sind.
3. Gegenstand gemäß Anspruch 2, wobei die Polyethylen aus Polyethylen hoher Dichte, Polyethylen geringer Dichte, linearem Polyethylen geringer Dichte und ultrahochmolekularem Polyethylen ausgewählt sind.
4. Gegenstand gemäß Anspruch 1, wobei die Wachse aus Paraffinwachsen, mikrokristallinen Wachsen, Fischer-Tropsch-Wachsen, Wachsen aus niedermolekularem Polyethylen und

niedermolekularen Ethylen-Propylen-Copolymeren sowie in der Natur vorkommenden Wachsen ausgewählt sind.

5. Gegenstand gemäß Anspruch 1, wobei die Wachse aus niedermolekularem Polyethylen und die niedermolekularen Ethylen-Propylen-Copolymere ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von weniger als etwa 10 000 haben.
6. Gegenstand gemäß Anspruch 1, wobei die sorptiven Teilchen wassersorbierende Molekularsiebe umfassen.
7. Gegenstand gemäß Anspruch 6, wobei es sich bei den Molekularsieben um synthetisch hergestellte kristalline Metallaluminosilicate oder um natürlich vorkommende Quellen, die kristalline Metallaluminosilicate enthalten, welche durch Entfernen ihres Hydratwassers für die Adsorption aktiviert wurden, handelt.
8. Gegenstand gemäß Anspruch 1, wobei die sorptiven Teilchen hydrophobe Molekularsiebe umfassen.
9. Gegenstand gemäß Anspruch 1, wobei die sorptiven Teilchen andere Dämpfe als Wasserdampf sorbieren.
10. Gegenstand gemäß Anspruch 1, der weiterhin ein Dispergiermittel für die sorptiven Teilchen umfaßt.
11. Gegenstand gemäß Anspruch 1, wobei der sorptive Gegenstand, wenn das Polyolefin ein Polyethylen oder Polypropylen mit einem Schmelzindex von etwa 1 oder weniger ist, 20 bis 80 Gewichtsteile Polyolefin, etwa 80 bis 20 Gewichtsteile Wachs, so daß die Summe der Gewichtsteile von Polyolefin und Wachs gleich 100 ist, sowie zwischen etwa 110 Volumenprozent sorptives teilchenförmiges Material, bezogen auf das Volumen des Wachses, und einer Menge, so daß man wenigstens 10 Gew.-% sorptives teilchenförmiges

11.11.99

- 49 -

Material erhält, bezogen auf das Gewicht der gesamten Folie, umfaßt.

12. Gegenstand gemäß Anspruch 1, wobei der sorptive Gegenstand, wenn das Polyolefin einen Schmelzindex von über etwa 1 hat, etwa 50 bis 80 Gewichtsteile Polyolefin, etwa 50 bis 20 Gewichtsteile Wachs, so daß die Summe der Gewichtsteile von Polyolefin und Wachs gleich 100 ist, sowie zwischen etwa 110 Volumenprozent sorptives teilchenförmiges Material, bezogen auf das Volumen des Wachses, und einer Menge, so daß man wenigstens 10 Gew.-% sorptives teilchenförmiges Material erhält, bezogen auf das Gewicht der gesamten Folie, umfaßt.
13. Gegenstand gemäß Anspruch 1, wobei der sorptive Gegenstand, wenn das Polyolefin ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) mit einem Schmelzindex von im wesentlichen 0 ist, 2 bis 50 Gewichtsteile UHMWPE und etwa 98 bis 50 Gewichtsteile Wachs, so daß die Summe der Gewichtsteile von Polyolefin und Wachs gleich 100 ist, sowie zwischen etwa 110 Volumenprozent sorptives teilchenförmiges Material, bezogen auf das Volumen des Wachses, und einer Menge, so daß man wenigstens 10 Gew.-% sorptive Teilchen erhält, bezogen auf das Gewicht der gesamten Folie, umfaßt.
14. Gegenstand gemäß Anspruch 1, der gestreckt wurde, um den Gegenstand porös zu machen.
15. Gegenstand gemäß Anspruch 1, der einen Indikator umfaßt, der nach Sorption von Material in den Gegenstand die Farbe des Gegenstands verändert.
16. Gegenstand gemäß Anspruch 1, der wenigstens auf einer Seite eine Folie verwendet, die die Transmission von Dampf in den Gegenstand einschränkt.

17. Verfahren zum Entfernen von Material aus der Luft oder aus einem Objekt in der Umgebung, umfassend das Herstellen eines sorptiven Gegenstands, der eine Polyolefinmatrix, in der Polyolefinmatrix verteilte sorptive Teilchen sowie ein innerhalb der Polyolefinmatrix verteiltes Wachs umfaßt, wobei das Wachs und das Polyolefin in der Schmelze miteinander gemischt wurden und das Wachs sich beim Abkühlen des Gemisches als eigene Phase vom Polyolefin trennt hat, wodurch der Gegenstand sorptiv ist, die Sorption jedoch im Vergleich zu einem Gegenstand, der an den durch das Wachs besetzten Stellen Höhlräume aufweist, verzögert ist; Schützen des Gegenstands vor vorzeitiger Sorption, indem man ihn auf eine abziehbare Folie lamiert oder ihn in eine Verpackung einschließt; und Entfernen der Folie oder Öffnen der Verpackung, so daß sich der sorptive Gegenstand möglichst nahe bei der Luft oder dem Objekt befindet, aus dem Material entfernt werden soll.
18. Verfahren gemäß Anspruch 17, wobei die Polyolefine des sorptiven Gegenstands aus Polyethylen, Polypropylen oder Copolymeren von Ethylen und Propylen, Polybutylen, Ethylenvinylacetat und Gemischen davon ausgewählt sind.
19. Verfahren gemäß Anspruch 17, wobei die Wachse des sorptiven Gegenstands aus Paraffinwachsen, mikrokristallinen Wachsen, Fischer-Tropsch-Wachsen, Wachsen aus niedermolekularem Polyethylen und niedermolekularen Ethylen-Propylen-Copolymeren sowie in der Natur vorkommenden Wachsen ausgewählt sind.
20. Verfahren gemäß Anspruch 17, wobei die sorptiven Teilchen wassersorbierende Molekularsiebe umfassen.
21. Verfahren gemäß Anspruch 17, wobei es sich bei den Molekularsieben des Entfeuchtungsgegenstands um synthetisch

hergestellte kristalline Metallaluminosilicate oder um natürlich vorkommende Quellen, die kristalline Metallaluminosilicate enthalten, welche durch Entfernen ihres Hydratwassers für die Adsorption aktiviert wurden, handelt.

22. Verfahren gemäß Anspruch 17, wobei die sorptiven Teilchen hydrophobe Molekularsiebe umfassen.
23. Verfahren gemäß Anspruch 17, wobei die sorptiven Teilchen andere Dämpfe als Wasserdampf sorbieren.
24. Verfahren gemäß Anspruch 17, das weiterhin ein Dispergiermittel umfaßt, um die Dispersion der sorptiven Teilchen in dem sorptiven Gegenstand zu unterstützen.
25. Verfahren gemäß Anspruch 17, das weiterhin einen Keimbildner in dem sorptiven Gegenstand umfaßt, der die Keimbildung des Polyolefins unterstützt.
26. Verfahren gemäß Anspruch 17, wobei der sorptive Gegenstand, wenn das Polyolefin des sorptiven Gegenstands einen Schmelzindex von etwa 1 oder weniger hat, 20 bis 80 Gewichtsteile Polyolefin, 80 bis 20 Gewichtsteile Wachs, so daß die Summe der Gewichtsteile von Polyolefin und Wachs gleich 100 ist, sowie zwischen etwa 110 Volumenprozent sorptives teilchenförmiges Material, bezogen auf das Volumen des Wachses, und einer Menge, so daß man wenigstens 10 Gew.-% sorptives teilchenförmiges Material erhält, bezogen auf das Gewicht der gesamten Folie, umfaßt.
27. Verfahren gemäß Anspruch 17, wobei der sorptive Gegenstand, wenn das Polyolefin des sorptiven Gegenstands einen Schmelzindex von über etwa 1 hat, etwa 50 bis 80 Gewichtsteile Polyolefin, 50 bis 20 Gewichtsteile Wachs, so daß die Summe der Gewichtsteile von Polyolefin und Wachs gleich 100 ist, sowie zwischen etwa 110 Volumenprozent

11.11.99

- 52 -

sorptives teilchenförmiges Material, bezogen auf das Gewicht des Wachs, und einer Menge, so daß man wenigstens 10 Gew.-% sorptives teilchenförmiges Material erhält, bezogen auf das Gewicht der gesamten Folie, umfaßt.

28. Verfahren gemäß Anspruch 17, wobei der sorptive Gegenstand, wenn das Polyolefin des sorptiven Gegenstands einen Schmelzindex von im wesentlichen 0 hat, etwa 2 bis 50 Gewichtsteile des Polyolefins und 98 bis 50 Gewichtsteile Wachs, so daß die Summe der Gewichtsteile von Polyolefin und Wachs gleich 100 ist, sowie zwischen etwa 110 Volumenprozent sorptives teilchenförmiges Material, bezogen auf das Volumen des Wachs, und einer Menge, so daß man wenigstens 10 Gew.-% sorptive Teilchen erhält, bezogen auf das Gewicht der gesamten Folie, umfaßt.
29. Verfahren gemäß Anspruch 17, wobei der sorptive Gegenstand gestreckt wurde, um den Gegenstand porös zu machen.
30. Verfahren gemäß Anspruch 17, wobei der sorptive Gegenstand einen Indikator umfaßt, der nach Sorption von Material in den Gegenstand die Farbe des Gegenstands verändert.
31. Verfahren gemäß Anspruch 17, wobei der sorptive Gegenstand eine Folie umfaßt, die auf wenigstens eine Seite des Gegenstands laminiert ist und die die Transmission von Dampf in den Gegenstand einschränkt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)